

Г. Б. АЙМУХАМЕДОВА

К. П. ЗАХАРОВ

ЗНАЧЕНИЕ

И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ,

БЕТАИНА

И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

АКА

З
ПОЛ
И

Глубоководная
Полупрозрачная
Сидерит
от авто
62.62. Т. 62.62

ИЗДАТЕЛЬСТВО

АКАДЕМИЯ НАУК КИРГИЗСКОЙ ССР

Г. Б. АЙМУХАМЕДОВА, К. П. ЗАХАРОВ

ЗНАЧЕНИЕ И МЕТОДЫ
ПОЛУЧЕНИЯ ГЛУТАМИНОВОЙ
КИСЛОТЫ, БЕТАИНА
И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Глубокоуважаемому
Тавлуду Михайлову
С и л и н у
от авторов.
6х.62г. Т. Б. Аймухамедов

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК КИРГИЗСКОЙ ССР
Фрунзе 1962

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Академии наук Киргизской ССР*

Ответственный редактор А. К. Мустаев

Выявление новых
их производства слу
ного благосостояни
ческая мысль труже
шение вопросов не
существующих предп
новых, весьма ценных

Глутаминовая к
многих растительных
она участвует в жизн
функционировании ц

Ее однозамещенна
няется для сохранени
сервировании, замора
вышает их физиологи
глутаминат широко пр
пищевой промышленно
можным блюдам и нап

Промышленное прои
тамината натрия, бетаи
до настоящего времени
СССР в глутаминовой
мышленности — в глута

В последние годы, осо
КПСС, в нашей стране пр
нию научно-исследоват
мышленного производств
та натрия и других солей
ном из продуктов перера
летним планом предусм
этой продукции

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
1	2	3	4
8	18 сверху	в биосинтезе азотистых веществ, клеток	в биосинтезе азотистых веществ клеток
25	3 сверху	и выделять из концентрированных растворов соляной кислоты глутаминовую кислоту	и выделять глутаминовую кислоту, а не гидрохлорид из концентрированных растворов соляной кислоты
33	14 сверху	производства	производится
41	5 снизу	и времени;— рацемизации — преимущественного образования	и времени — рацемизации и преимущественного образования
41—42	1-я снизу, 1-я сверху	— обратимый, Равновесный процесс идет не полностью,	— обратимый, равновесный процесс, который идет не полностью,
49	18 сверху	предварительного	предварительно
52	14 снизу	окси барита	окси бария
61	19 сверху	в сборнике 2	в сборник 2
61	12 снизу	сульфоуголь, даваемый	сульфоуголь, подаваемый
67	4 сверху	на 1 кг производственной	на 1 кг произведенной
116	4-5 снизу	кроме сахара или на его основе продуктов	кроме сахара или продуктов на его основе, прежде всего
123	12 снизу	подкисляется в концентрированной HCl	подкисляется концентрированной HCl

Заказ 1331/1

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	3
1. Глутаминовая кислота, ее производные и их химические свойства	5
2. Значение и применение глутаминовой кислоты и моносодийглютамината	8
3. Бетаин, его хлоргидрат и их значение	12
4. Сырьевая база для получения глутаминовой кислоты, бетаина и их производных	14
5. Технологические схемы получения глутаминовой кислоты, глютамината натрия и других ее производных	17
Способы получения глутаминовой кислоты и ее производных	20
Химические методы	22
Получение глутаминовой кислоты и глютамината натрия из отходов переработки мелассы (щелока и барды)	33
6. Получение бетаина и его хлоргидрата из сепарационного щелока и паточно-спиртовой барды	44
7. Предложения по улучшению химических схем получения глутаминовой кислоты, бетаина и их производных	48
8. Применение ионообмена с целью получения бетаина и глутаминовой кислоты из барды, щелока и при комплексной химической переработке мелассы	56
9. Методы исследования, контроля технологических процессов и характеристика продуктов	77
Определение глутаминовой кислоты	93
10. Опытная установка по получению глутаминовой кислоты, ее натриевой соли и ацидола при Кара-Балтинском спиртовом заводе	103
Предварительная подготовка сырья и других растворов для пропускания через ионообменную установку	103
Ионитная установка	104
Вакуум-выпарка	105
Продуктовое отделение	105
Технологический поток и контроль процессов	105
Получение солянокислого бетаина (ацидола)	107
Получение глутаминовой кислоты	108
Результаты опытной переработки	110
Анализ расходных показателей	112
11. Преимущества ионообменной химической переработки мелассы	112

при создании промышленного производства глутаминовой кислоты и ее производных	116
12. Технологическая схема получения моносодийглютамата и солянокислого бетаина из мелассы, барды, сепарационного щелока ионообменным методом	122
Получение ацидола	123
Получение глутаминовой кислоты и моносодийглютамата	124
13. Направления переработки мелассы	126
Литература	127

ВВЕДЕНИЕ

Выявление новых ценных продуктов и быстрое развитие их производства служат дальнейшему повышению материального благосостояния человеческого общества. Поэтому творческая мысль тружеников нашей страны направлена на решение вопросов не только увеличения производительности существующих предприятий, но и на создание производства новых, весьма ценных для человека продуктов.

Глутаминовая кислота является важной составной частью многих растительных и животных белков. В свободном виде она участвует в жизнедеятельности организма и особенно в функционировании центральной нервной системы.

Ее однозамещенная соль — мононатрийглутаминат — применяется для сохранения высоких качеств «свежести» при консервировании, замораживании различных продуктов, она повышает их физиологическую ценность. Поэтому мононатрийглутаминат широко применяется для вышеуказанных целей в пищевой промышленности и в качестве приправы к всевозможным блюдам и напиткам.

Промышленное производство глутаминовой кислоты, глутамината натрия, бетаина и его производных в нашей стране до настоящего времени не создано; потребность медицины СССР в глутаминовой кислоте и ее солях, а пищевой промышленности — в глутаминате натрия удовлетворяется за счет их импорта из КНР, Чехословакии, Венгрии и т. д.

В последние годы, особенно после майского Пленума ЦК КПСС, в нашей стране предприняты энергичные меры по усилению научно-исследовательских работ с целью создания промышленного производства глутаминовой кислоты, глутамината натрия и других солей, бетаина и его производных в основном из продуктов переработки сахарной свеклы. Так, семилетним планом предусмотрено довести уже к 1965 году объем этой продукции до уровня ежегодного производства глу-

тамината натрия в США, создав первую очередь заводов в РСФСР, Украинской ССР и в Киргизской ССР на базе переработки мелассово-спиртовой барды, щелока сепарационных заводов и мелассы.

Только из этих видов сырья в нашей стране может быть выработано до 30 тыс. т, глутамината натрия. Кроме того, при переработке могут быть получены ценные лекарственные вещества: бетаин, холин, ряд аминокислот и аминооснований. Бетаин является также прекрасным кормовым средством, повышающим продуктивность птицеводства и животноводства.

В интересах скорейшей организации производства этих ценных веществ необходима популяризация и критическое рассмотрение методов и путей их получения.

В настоящей работе изложены лишь основные данные о свойствах и схемы получения глутаминовой кислоты, ее На-соли и бетаина, опубликованные в разрозненных литературных источниках, и материалы собственных исследований в условиях лаборатории и на опытной установке при Кара-Балтинском спиртовом заводе Калининского района Киргиз. ССР. Монтаж опытной установки по предложенной схеме был осуществлен коллективом Кара-Балтинского спиртового завода во главе с главным инженером А. Б. Гельфенштейном [212].

Разделы 1—11 и 13 написаны Г. Б. Аймухамедовой. Раздел 12 — инженером К. П. Захаровым. Библиография составлена Г. Б. Аймухамедовой.

Авторы выражают свою благодарность академику В. А. Каргину, проф. С. С. Новикову за ценные рекомендации при создании опытной установки, проф. П. М. Силину за ценные советы по оформлению настоящего издания, а также инженеру А. И. Сикорскому, бывшему председателю комиссии ГНТК Совета Министров Киргиз. ССР по организации производства глутаминовой кислоты и начальнику отдела сахарной промышленности УППТ СНХ Киргиз. ССР, передавшему нам описание нескольких патентов по производству глутаминовой кислоты и глутамината натрия из барды и щелока.

1. ГЛУ

Глутами

лизата пше

хаузенном в

этой кислоте

[1]. Позднее

японский уч

новой кисло

улучшать вк

няется прису

Многие

ты в клеточ

ных условия

взаимные пе

$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$

глут

Пироглутам

Схема 1. Взаим

Глутаминопропан

ный вес 147, ол

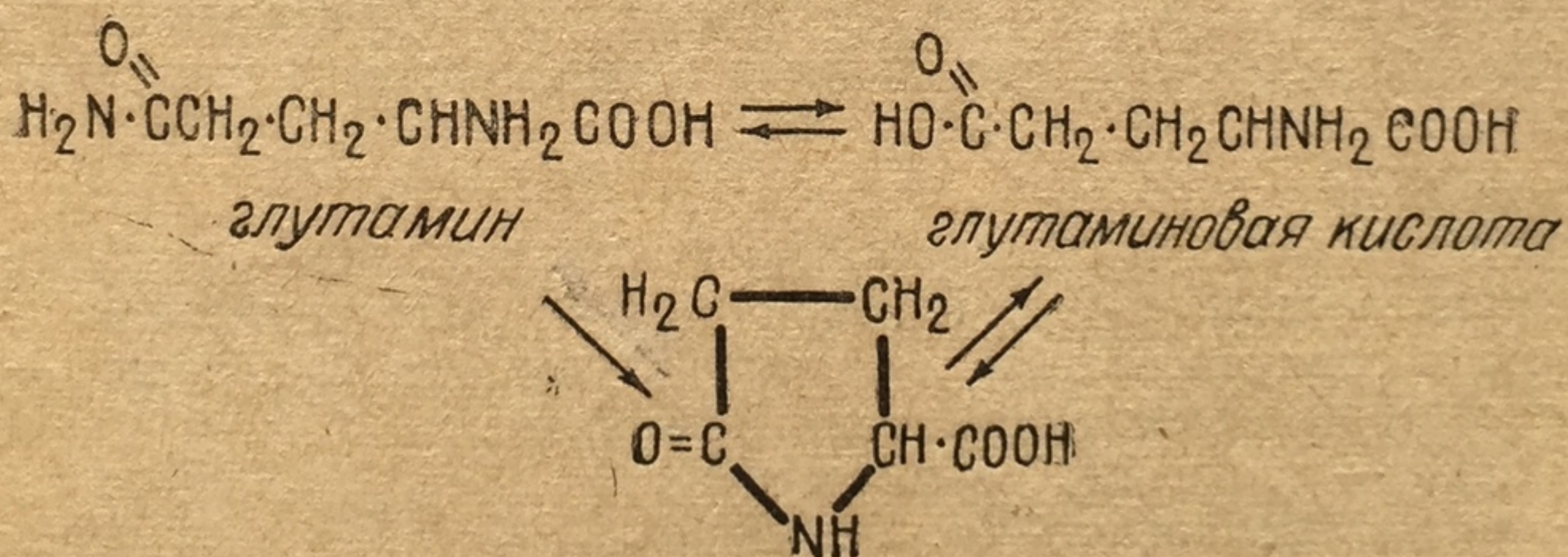
1-формах и в вид

Эмпирическая

1. ГЛУТАМИНОВАЯ КИСЛОТА, ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ И ИХ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Глутаминовая кислота впервые была выделена из гидролизата пшеничной клейковины немецким химиком К. П. Риттхаузенем в 1866 г., он же установил эмпирическую формулу этой кислоты и разработал пути ее промышленного получения [1]. Позднее, при изучении свойств водорослей «Ламинария» японский ученый К. Икеда установил наличие в них глутаминовой кислоты. Оказалось, что способность этих водорослей улучшать вкус пищи при добавке их в засушенном виде объясняется присутствием в них глутаминовой кислоты [2].

Многие считают, что первоисточником глутаминовой кислоты в клеточном соке является глутамин, и что при определенных условиях уже в клеточном соке имеют место следующие взаимные переходы [3]:



Пироглутаминовая или пирролидонкарбоновая кислота

Схема 1. Взаимные превращения глутаминовой кислоты в растворе.

Глутаминовая кислота или 1-аминоглутаровая кислота или 1-аминопропан—1,3-дикарбоновая кислота имеет молекулярный вес 147, оптически активна и может существовать в *d*-, *l*-формах и в виде рацемической смеси.

Эмпирическая формула глутаминовой кислоты — $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$.

Глутаминовая кислота [4] кристаллизуется из водного этилового спирта в виде ромбических кристаллов. Точка плавления $224-225^{\circ}$ ($247-9^{\circ}$), с разложением. Умеренно растворится в воде, очень слабо растворится в этиловом спирте.

$$[\alpha]_D^{25^{\circ}} = +11,0 \text{ в } H_2O, [\alpha]_D^{20^{\circ}} = +34,9 \text{ в } 10\% \text{ HCl.}$$

Моноэтиловый эфир: $C_7H_{13}O_4N$ имеет молекулярный вес (МВ) 175, кристаллизуется в виде призм из 50%-ного этилового спирта, температура плавления — $194/164^{\circ}$, гидрохлорид имеет температуру плавления (т. пл.) 134° ;

диэтиловый эфир: $C_9H_{17}O_4N$, МВ 203, масло, температура кипения (т. кип.) $133-140^{\circ}$ (10 мм рт. ст.), хорошо растворим в воде.

N-ацетил: $C_7H_{11}O_5N$, МВ 189, т. пл. 199° ;

3-моноамид—глутамин: $C_5H_{10}O_3N_2$, МВ 146, распространен в растительном мире. Кристаллизуется в виде игл из содержащего воду этилового спирта, т. пл. $184-185^{\circ}$, растворим в воде, очень слабо растворим в этиловом спирте.

$$[\alpha]_D^{19^{\circ}} = +8^{\circ} \text{ в } H_2O; [\alpha]_D^{20^{\circ}} = +32^{\circ} \text{ в } 5\% \text{-ном водном HCl.}$$

N-хлорацетил: $C_7H_{11}O_4N_2Cl$, МВ 222,5 кристаллизуется в виде игл из этилацетата, т. пл. $130-132^{\circ}$, $[\alpha]_D^{16^{\circ}} = -104^{\circ}$ в воде;

l-моноамид-изоглутамин—кристаллы, растворимые в воде и очень умеренно — в органических растворителях, $[\alpha]_D^{22^{\circ}} = 21,1^{\circ}$ в H_2O ;

L-глутаминовая кислота, кристаллизуется [2] в виде листиков из H_2O , т. пл. 213° , разлагается (при быстром нагревании), вкуса не имеет, $[\alpha]_D^{20^{\circ}} = -12,9^{\circ}$ в H_2O ; $[\alpha]_D^{19^{\circ}} = 31,1^{\circ}$ в 2,5% ном водном HCl;

рацемическая $[d, l]$ -глутаминовая кислота [4] — ромбические кристаллы из H_2O , т. пл. 199° ($225-7^{\circ}$), разлагается, растворима в горячей воде и умеренно — в холодной, а также — в этиловом эфире, этиловом спирте, лигроине.

В HCl — т. пл. 193° , разлагается;

моноэтиловый эфир — т. пл. 185° ;

N-хлорацетил — кристаллы, т. пл. 123° ;

пикролат — разлагается при 184° .

Практическое значение, как и в случае остальных аминокислот, имеет $l(+)$ -кислота (и ее производные), обладающая лечебными и другими полезными свойствами. D — глутаминовая кислота, является, по некоторым данным, токсической, а рацемат не обладает полезными свойствами $l(+)$ -изомера.

Растворимость глутаминовой кислоты [163] в воде (табл. 1) невелика и зависит от температуры; растворимость $[d, l]$ -изо-

мера в тех же условиях — значительно выше, что может быть использовано для очистки и отделения *l*(+)-изомера от рацемата: при перекристаллизации рацемат будет оставаться в маточнике.

Таблица 1

Растворимость глутаминовой кислоты в воде в граммах на 100 г H₂O

Кислота	Температура в °C				
	0	25	50	75	100
<i>l</i> -глутаминовая	0,341	0,864	2,186	5,532	14,00
[<i>d, l</i>]-глутаминовая	0,855	2,054	4,934	11,86	28,49

Практическое значение имеет также плохая растворимость *l*(+)-изомера в органических растворителях. Так, при 25° в 100 мл метанола растворяется всего лишь в 0,058 г, в 100 г чистого спирта — 0,0044 г глутаминовой кислоты. В ацетоне эта кислота практически не растворима — 0,00006 г в 100 мл. В растворе наиболее устойчивы моносоль глутаминовой кислоты, дисоль — легко гидролизуют. Практически важная моносодриевая соль глутаминовой кислоты хорошо растворима в воде: при 20° в 100 ч. воды растворяется до 136 ч. моносоль. В чистом виде — это белое, кристаллическое вещество, содержащее одну молекулу кристаллизационной воды.

С соляной кислотой глутаминовая кислота образует хлоргидрат C₅H₉NO₄HCl, растворимость [226] которого (как это видно из сравнения данных табл. 1 и 2) в воде значительно выше, чем свободной кислоты.

Таблица 2

Растворимость хлоргидрата глутаминовой кислоты (в граммах на 100 мл раствора)

Вещество	Температура в °C				
	0°	20°	50°	70°	100°
Глутаминовая кислота ·HCl или хлоргидрат, или гидрохлорид глутаминовой кислоты	33	38	43	63	81

Однако хлоргидрат глутаминовой кислоты плохо растворим в концентрированных растворах соляной кислоты: в 20%-ном растворе соляной кислоты растворяется 0,876 г хлоргидрата, а

в концентрированной соляной кислоте — 0,415 г хлоргидрата. На этом основан один из способов выделения глутаминовой кислоты в виде ее хлоргидрата. Недостатком этого метода является то, что работа с растворами соляной кислоты, особенно в присутствии глутаминовой кислоты или ее хлоргидрата, представляет большие трудности из-за агрессивности самой соляной кислоты и ее смесей с хлоргидратом глутаминовой кислоты. С этой точки зрения больший интерес представляет способность чистой глутаминовой кислоты, как всякого амфолита, осаждаться из раствора в своей изоэлектрической точке — рН 3,2.

2. ЗНАЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ И МОНОНАТРИЙГЛУТАМИНАТА

Глутаминовая кислота является физиологически активным веществом и, как явствует из многочисленных исследований, ее значение в этом отношении трудно переоценить.

Прежде всего, глутаминовая кислота, как и другие аминокислоты, участвует в построении белковой молекулы, в биосинтезе азотистых веществ клеток человеческого организма, а также клеток различных ферментов и гормонов, необходимых в жизнедеятельности организма [5—15].

Так, для роста клеток млекопитающих существенно наличие *l*-глутамин и *l*-глутаминовой кислоты, причем *l*-глутаминовая кислота легко переходит в организме *l*-глутамин [8], который и оказывает стимулирующее действие на рост зародышей [9, 14]. Барри отмечает, что лактирующая молочная железа поглощает глутамин и глутаминовую кислоту из крови и использует их для синтеза казеина [10]. При помощи меченых N^{15} и C^{14} им установлено, что глутамин и глутаминовая кислота включаются в казеин молока как две независимые аминокислоты. Полагают, что остатки глутамин и глутаминовой кислоты, а также треонина и серина в казеине образуются из соответствующих аминокислот крови [11].

Многочисленные данные говорят о том, что глутамин и глутаминовая кислота используются в организме для биосинтеза нуклеиновых кислот [12], пигментов крови [13] и других азотистых веществ, а также для роста и развития животных [14].

Установлено, что наличие свободной глутаминовой кислоты совершенно необходимо для нормального протекания процессов обмена веществ и особенно белкового и азотистого обмена в организме [15—18 и др.]. На этом основано применение глутамин и глутаминовой кислоты для лечения заболеваний с резким нарушением обмена веществ.

Простейшим примером участия глутаминовой кислоты в

азотистом и белковом обмене является процесс обезвреживания аммиака, который непрерывно образуется в тканях организма и является чрезвычайно токсичным и вредным соединением. Известно, что конечным продуктом распада и превращений аминокислот белков в организме является аммиак, мочевина, углекислота и вода. Наиболее чувствительна к накоплению аммиака центральная нервная система, в особенности мозговая ткань, и по мере образования его в тканях, он должен немедленно удаляться из них или в виде мочевины, или в виде аммонийных солей. Полагают, что удаление аммиака происходит или в виде глутамина или в виде более сложных продуктов, образующихся в результате связывания его с глутаминовой кислотой, которая должна всегда, при нормальных условиях, присутствовать в крови и во всех тканях человека и животных в свободном состоянии. Глутамин (или более сложные продукты) поступает в кровь и транспортируется в почки, где он расщепляется энзимом глутаминазой на кислоту и аммиак, последний выделяется из организма в виде аммонийных солей [19].

«Эффективность применения глутаминовой кислоты при различных невропсихических заболеваниях — отмечают Гурович и Беспалов, — обусловлена ее участием в обменных процессах, протекающих в мозгу. Глутаминовая кислота входит в тесное взаимодействие с мозговой тканью, осуществляя детоксикацию ее путем связывания аммиака и улучшая окислительные процессы в мозгу. В настоящее время установлено, что глутаминовая кислота — единственная кислота, которая окисляется мозговой тканью. При психических заболеваниях имеют место нарушения обмена глутаминовой кислоты в мозговой ткани, резкое уменьшение ее содержания в крови» [19—20].

Например, у больных эпилепсией наблюдается резкое снижение — примерно в 2 раза — содержания глутаминовой кислоты в крови [32].

Как видно, глутаминовая кислота является единственной аминокислотой, поддерживающей дыхание и питание мозговых и нервных клеток центральной нервной системы, и ее введением можно изменить деятельность центральной нервной системы в нужном направлении (возбуждение, торможение) [19—23].

Не менее важным фактором является способность глутаминовой кислоты играть защитную роль в отношении печени и почек при различных отравлениях [24—26], усиливать фармакологическое действие одних и ослаблять токсичность других лечебных средств, поддерживать, наряду с другими аминокислотами, нужную постоянную кислотность в организме [5, 28, 31].

На этих свойствах и основано лечение ряда заболеваний введением в кровь глутаминовой кислоты и особенно — ее хорошо растворимой и усвояемой кальциево-магниевой соли [33—35].

Многие исследователи отмечают эффективность применения глутаминовой кислоты для успешного лечения нарколепсии [38], азотемии [24], мышечной дистрофии или невральной мышечной атрофии [17], нарушений белкового или углеводного обмена [30] и т. д.

Многолетние исследования показали, что применение глутаминовой кислоты для лечения самых разнообразных заболеваний центральной нервной системы, как-то: умственной усталости у взрослых и недуга умственной недостаточности у детей, атрофических процессов головного мозга, неврозов, порока сердца, заболеваний печени, почек, мышечных заболеваний, артериосклероза, некоторых видов уремии [31] и т. п., оказалось весьма эффективным.

Особого внимания заслуживает в этом отношении установленный в последнее время эффект внутривенного вливания магниевой соли глутаминовой кислоты при остром полиомиелите. В 60 случаях из 100 внутривенное вливание магниевой соли глутаминовой кислоты или раствора кислоты с глюкозой в восстановительный период полностью снимает тяжелые последствия заболевания полиомиелитом [36, 37]. Отмечается также большое значение глутаминовой кислоты в кроветворной деятельности организма [39].

Эффективность применения препаратов глутаминовой кислоты в медицине, особенно для лечения невралгических заболеваний, явилась основой для утверждения Президиумом Ученого Совета Минздрава Союза ССР специальной «Инструкции по применению глутаминовой кислоты в качестве лечебного препарата» [36].

Одним из основных производных глутаминовой кислоты является глутаминат натрия, который широко используется в различных отраслях пищевой промышленности.

Глутаминат $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CHNH}_2\text{COONa}$, или моноглутаминат натрия, или моносодовый глутаминат — однозамещенная соль глутаминовой кислоты, как и глутаминовая кислота, — является оптически активным веществом, представляет собой белый кристаллический порошок слабосолено-сладкого вкуса, хорошо растворяющийся в воде; $[\alpha]_{\text{D}}^{18^\circ} = 25,06^\circ$, содержание глутамата в нем — 99%, содержание азота — 7,48, калорийность — 2880, рН (10%-ный водный раствор) — 7,0.

Незначительные примеси придают глутаминату натрия слабо-желтый цвет. В присутствии некоторых из них он приобре-

тает запах мяса, которым в чистом виде не обладает [40].

На наш взгляд, широкое применение глутамината натрия в пищевой промышленности за рубежом объясняется, с одной стороны, вышеуказанным большим физиологическим значением глутаминовой кислоты, а следовательно, и ее соли для организма, с другой стороны, — свойством моноглутамината натрия усиливать натуральный вкус многих пищевых продуктов, а также способствовать длительному и лучшему сохранению продуктов в консервированном виде [40].

Последнее обстоятельство позволяет широко пользоваться моноглутаминатом натрия в консервной промышленности, особенно при консервировании овощей, рыбы, мясных продуктов и т. д. Добавка моноватрийглутамината к мясным и немясным продуктам при их консервировании увеличивает сроки их хранения, повышает стойкость вкуса, присущего этим же продуктам в свежем виде. Продукты, обработанные моноглутаминатом натрия, лучше защищены от окисления, чем необработанные.

В странах, производящих моноглутаминат натрия, его в небольших количествах добавляют абсолютно во все продукты при их консервировании [42], замораживании и просто при хранении; глутаминатом обрабатывают окорока, сало, рыбу, птицу, мясные и овощные продукты, пиво, водку, масло, жиры и т. д.

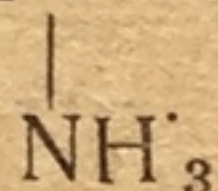
В США, Японии и других странах глутаминат натрия является такой же обязательной принадлежностью стола — в ресторанах, столовых и в домашнем быту, — как соль, горчица, перец и другие приправы, и это повышает не только вкусовую, но и питательно-физиологическую ценность пищевых продуктов [41], так как добавка глутамината натрия способствует, как оказалось, лучшему соковыделению и усвоению пищи.

В США одним из основных потребителей моноватрийглутамината, кроме пищевой промышленности, является американская армия.

Многие отмечают, что будучи прибавлен в чистом виде к различным пищевым продуктам, глутаминат натрия не придает им нового вкуса, запаха или цвета, но зато он более полно раскрывает и улучшает их натуральный вкус и аромат [49], способствует сохранению у пищевых продуктов их вкусовых качеств, которые обычно ослабляются после длительного хранения, а также ослабляет неприятные привкусы (прогорклость продуктов, сырой запах овощей, горечь лука и т. д.) [43]. Указанное свойство глутамината натрия — не придавать продуктам нового вкуса — отличает его от других вкусовых приправ — пряностей и специй [44, 45].

Еще одной важной особенностью глутаминовой кислоты и ее моноватриевой соли является, как отмечают многие, их свойство стимулировать работу вкусовых нервов, способствовать соковыделению желудка и поджелудочной железы, помогающему человеческому организму полнее усваивать пищу [46]. Причем для получения стойкого вкусового или другого эффекта от добавки глутаминовой кислоты или моноватрийглутамината достаточны концентрации порядка 1:3000 частям [44, 45 и др.].

Большое влияние на вкусовой эффект моноватрийглутамината оказывает рН среды. Полагают, что «эффект рН» зависит от присутствия в растворе нижеуказанной ионной формы глутамината при рН 5—6,5, отвечающей его уникальному вкусовому свойству: $\text{'OOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{CH}\cdot\text{COO'}$.

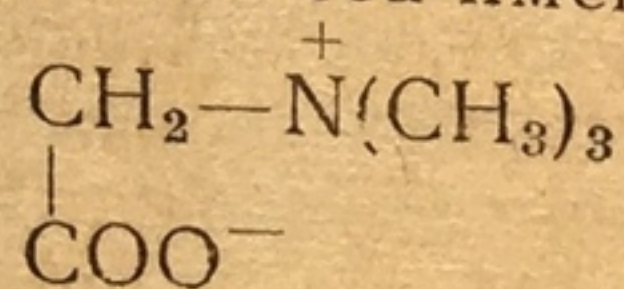


Оказалось, что по мере понижения рН раствора глутамината «глутаминовый эффект» ослабляется и при рН 4 практически полностью теряется [47].

Все вышеизложенное о значении глутаминовой кислоты и ее производных для организма человека, для лечения различных весьма серьезных заболеваний не оставляет никакого сомнения в необходимости и полезности широкого применения моноватрийглутамината, глутаминовой кислоты и ее солей в пищевой и кондитерской промышленности, в медицине — для лечения шизофрении, эпилепсии, затяжных неврозов, истощения нервной системы, депрессии, прогрессивной мышечной дистрофии, задержки психического развития детей, последствий внутричерепной родовой травмы, последствий менингита и энцефалита, полиомиелита и т. д. [29]. Надо полагать, что дальнейшее изучение выявит еще более важные новые области применения глутаминовой кислоты и ее производных.

3. БЕТАИН, ЕГО ХЛОРИДРАТ И ИХ ЗНАЧЕНИЕ

Не менее ценным, чем глутаминовая кислота и ее производные, является следующий продукт — бетаин, получаемый на определенной стадии технологического процесса выделения глутаминовой кислоты из продуктов свеклосахарного производства. Бетаины рассматриваются как внутренние соли полностью N-алкилированных аминокислот. Пфейффер считает, что все соединения этого класса имеют дипольное строение:



Рассматриваемый нами бетаин представляет собою лактон
триметилглицина: $(\text{CH}_3)_3\text{N}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}$, содержится во многих

семенах (хлопчатника), корнеплодах, ростках и т. д. [50].
Кристаллы известны в виде призм или листиков, температура
плавления 293° . При точке плавления бетаин изомеризуется в
метилловый эфир диметиламина уксусной кислоты. Из водных
растворов бетаин кристаллизуется с одной молекулой воды,
существует в виде свободной кислоты (не лактона):
 $(\text{HO}) (\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COOH}$ ($K=7\cdot 10^{-13}$ при 25°), при 100° — те-
ряет воду. Гидратная форма растворима в воде и этиловом
спирте, умеренно растворима в эфире; концентрированный
водный раствор КОН дает триметиламин.

В. HCl — ацидол, точка плавления $227-228^\circ$, разлагается.

В. HBr — т. пл. 233° , разлагается.

В. HI — т. пл. 200° ($188-189^\circ$).

В. HAuCl_4 — пластинки, т. пл. $200-209^\circ$, ромбоэдрические
кристаллы, т. пл. $248-286^\circ$.

Пикрат — желтые призмы, кристаллизующиеся из H_2O ,
т. пл. 183° [50].

При переработке сахарной свеклы на заводе бетаин накап-
ливается в кормовой патоке, увеличивая ее выход [53], а при
переработке патоки на спирт — почти целиком остается в бар-
де, ибо, в отличие от азота глутаминовой кислоты, азот бетаи-
на не усваивается микроорганизмами брожения [43].

В настоящее время установлено, что бетаин, так же как хо-
лин и метионин — так называемые донаторы метильных групп
[51], — играет важнейшую роль в процессе обмена веществ в
организме, особенно для правильной работы печени [52, 54], по-
чек, а также для предупреждения склероза [48]. Наличие од-
ного из этих продуктов в рационе питания человека, животных
и птиц также необходимо, как и наличие витаминов или дру-
гих крайне важных составных частей пищи и кормов.

При их недостатке в организме человека задерживаются
реакции, способствующие удалению из него избытка жира,
который отлагается в печени, вызывает ее жировое перерож-
дение, сопровождающееся тяжелыми заболеваниями.

Оказалось, что в некоторых случаях бетаин не может быть
заменен ни метионином, ни холином [43]. В частности, в орга-
низме птиц отсутствует особый окислитель — энзим оксидаза
холина, который окисляет холин в бетаин, выполняющий затем
свою функцию в процессе обмена веществ. Следовательно, для
полноценного питания птиц и увеличения их продуктивности
необходима добавка бетаина к их пищевому рациону.

Хлористое производное бетаина (техническое название — ацидин, медицинское — ацидол) применяется в технике и медицине для лечения в случаях недостаточной кислотности желудочного сока и для других фармацевтических целей.

Джонс и др. испытывали антимикробное действие 18 производных бетаина. Оказалось, что ряд производных бетаина обладает эффективным антимикробным действием уже при концентрациях порядка 1 γ /мл [55].

Возможные способы использования бетаина перечисленным не ограничиваются: он является исходным сырьем для получения некоторых инсектисидов, противокоррозийных средств, растворителей красок, может быть использован в качестве ~~средств~~ для приготовления медикаментов и т. п. [43].

Надо полагать, что бетаин может быть исходным веществом для синтеза сильноосновных ионообменных смол [56].

4. СЫРЬЕВАЯ БАЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ, БЕТАИНА И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Глутаминовая кислота и ее полуамид глутамин широко распространены в природе; они входят в состав белков животного и растительного происхождения; глутамин, кроме того, находят в клеточном соке многих растений.

Наглядное представление [223] о распространении глутаминовой кислоты в растительных материалах дает табл. 3.

Сырьем для получения глутаминовой кислоты могут являться, следовательно, растительные и животные белки — казеин молока, клейковина пшеницы, глютен кукурузы, обезжиренная соевая мука, соевый шрот, отходы мясокомбинатов (рога и копыта) и т. п. белковые материалы [41, 43—48].

Как видно из данных табл., наиболее богатыми источниками глутаминовой кислоты являются клейковина пшеничной муки (глиадин и глютен) и зеин, содержащийся, наряду с другими белками и крахмалом, в глютене кукурузы. Однако получение глутаминовой кислоты из этих белковых материалов обычно нецелесообразно из-за их дороговизны и трудностей их предварительной очистки от жиров, крахмала и т. п. веществ.

Проведение гидролиза, а затем выделение глутаминовой кислоты из сложного гидролизата белков также представляет большие трудности и, несмотря на высокое содержание глутаминовой кислоты в указанных видах сырья, выход оказывается низким. Все это не способствует созданию на этой базе экономически выгодных предприятий. Кроме того, следует иметь в виду, что и кукуруза, и пшеница, и молоко, из которых специальной обработкой выделяются богатые глутаминовой кис-

Таблица 3

Содержание глутаминовой кислоты в животных и растительных белках

Наименование сырья	Содержание глутаминовой кислоты (или ее источника) в %	
Глиадин пшеницы	от 42,2 до 45,7%	от сухого веса белка
Гордеин ячменя	от 38,4 до 44,3	—»—
Зеин кукурузы	до 26,9	—»—
Глютенин пшеницы	-»- 24,7 до 35,9	—»—
Кукурбитин тыквы	24,2	—»—
Казеин молока	22,0	—»—
Вицеллин гороха	21,3	—»—
Эдестин конопли	20,6	—»—
Рицин клещевины	-»- 19,0—20,2	—»—
Глицинин сои	19,5	—»—
Соевый шрот	-»- 8,5 до 9,1	[224]
Семена подсолнечника	от 8,7 до 9,4	[225]
Обезжиренная мука из арбузных семян	17,2%	от сухого веса
-»- -»- из арахиса	10,4	—»—
-»- -»- из табака (се- мени)	9,5	—»—
-»- -»- горчицы	8,2	—»—
-»- -»- кунжутного се- мени	7,9	—»—
Клещевина	5,2	от сухого веса
Льняное семя	4,2	—»—
Семена хлопчатника	3,8	—»—

лотой белки, сами по себе являются ценными пищевыми продуктами.

Хорошим источником для получения глутаминовой кислоты, а также бетаина, являются отходы свеклосахарного производства. Таковы меласса, щелок бариевой, стронциевой, известковой, метанол-бензольной сепараций сахара из мелассы и, наконец, паточно-спиртовая барда — отход паточно-спиртовых заводов. В этих продуктах глутаминовая кислота находится, как известно, в основном, в виде своей циклической модификации — пироглутаминовой кислоты, для превращения которой в глутаминовую необходим кислотный или щелочной гидролиз.

Промышленное производство глутаминовой кислоты и глутамината натрия из клейковины пшеницы впервые было организовано в Японии [2], которая до настоящего времени является одним из главных производителей глутаминовой кислоты и

глутамината натрия: в 1957 г. в Японии было произведено 10000 т этого продукта [43—48, 57—58]. Основным сырьем для этого производства является здесь глютен кукурузы и клейковина пшеницы — отходы крахмало-паточных производств. В последнее время для синтеза глутамината натрия биохимическим методом, разработанным в Японии, используются углеводные — крахмалистые и глюкозные — среды.

Одновременно с Японией глутаминат натрия начали производить и в Китае [30], где основным сырьем для этого производства является соевый шрот и клейковина пшеницы, получаемая на текстильных фабриках после расшлихтовки тканей. До 1940 г. эти страны вырабатывали его не только для своего внутреннего рынка, но и для экспорта в США и Европейские страны [30, 43—48, 57—58].

В США промышленное производство мононатриевого глутамината было организовано доктором Икеда с сотрудниками в 1922 г. — позже, чем в Китае и Японии. В начале оно развивалось сравнительно медленно: в 1944 г. было произведено всего 1590 т мононатрийглутамината. Но с 1950 г. это производство возросло и в 1958 г. достигло 8700 т в год.

В Европе производство глутамината натрия началось значительно позже, чем в Японии, Китае и США. В настоящее время его вырабатывают в ФРГ, Франции, Чехословакии, Англии, Италии, Польше, Румынии, причем выработка в ФРГ достигла 1800 т в год.

В Канаде и Европейских странах сырьем для производства глутаминовой кислоты и глутамината натрия служат пшеничная клейковина, глютен кукурузы, отходы крахмало-паточного производства, соевый шрот и др. белковые материалы.

В США до 50-х годов основным сырьем для этого производства служила клейковина пшеницы. В настоящее время более 2/3 глутамината натрия [59] вырабатывается из сепарационного щелока — отхода после извлечения сахара из патоки путем известковой или бариевой сепарации [60], причем по состоянию на 1955 г. из этого вида сырья было выработано ≈ 6000 т глутамината натрия.

В последнее время в ФРГ, США, Японии, Польше, Чехословакии начаты исследования с целью получения глутаминовой кислоты и ее производных из мелассово-спиртовой барды — обременительного отхода мелассово-спиртовых и, видимо, также гидролизных заводов. Известно, что некоторый дефицит в сырье для производства глутаминовой кислоты японские фирмы пытались пополнить за счет импорта

в страну сгущенной мелассово-спиртовой барды (в частности, из Киргизии).

Советский Союз располагает огромными запасами всех видов вышеуказанного сырья для производства глутаминовой кислоты, бетаина и их производных.

Достаточно сказать, что к настоящему времени ежегодно сахарные заводы Советского Союза перерабатывают около 50 млн т свеклы, при этом получается в среднем по Союзу около 1,5—2 млн т мелассы, из которой можно получить до 40000 т глутаминовой кислоты и более 60000 т бетаина [45 и др.]. Однако эти возможности пока не используются и в СССР промышленное производство глутаминовой кислоты до настоящего времени не организовано. Имеющиеся небольшие, следовательно, нерентабельные установки вырабатывают в общей сложности около 5 т дорогостоящей глутаминовой кислоты из ценных продуктов — казеина молока (з-д им. Карпова в Москве), клейковины пшеницы и т. п. сырья. Причем, выработка из казеина на заводе им. Карпова с 1961 г. прекращена.

По данным Госплана СССР, количеством вырабатываемой в Союзе глутаминовой кислоты удастся удовлетворить потребности медицины СССР только на 5% [57].

В последние годы необходимая потребность СССР в глутаминате натрия, глутаминовой кислоте и других ее производных для лечебных целей удовлетворяется за счет импорта из КНР, Венгрии, Чехословакии и др. стран. В 1958 г. было завезено 80 т, в 1959 г. — 200 т, на 1960 г. было намечено завезти 1000 т глутамината натрия для пищевой промышленности СССР.

5. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ, ГЛУТАМИНАТА НАТРИЯ И ДРУГИХ ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Основными процессами получения глутаминовой кислоты из белкового или растительного сырья являются гидролиз, очистка гидролизатов от примесей, выделение и очистка глутаминовой кислоты, получение производных, их кристаллизация, очистка и выделение кристаллов, сушка, упаковка готового продукта и ряд вспомогательных процессов.

Гидролиз. Наиболее ответственным и важным этапом получения глутаминовой кислоты является гидролиз исходного сырья, поэтому следует несколько подробно рассмотреть этот этап.

Гидролизу, в зависимости от исходного сырья, подверга-

ются или белковый материал, или полупродукт, содержащий переходные формы глутаминовой кислоты — пироглутаминовую кислоту или полуамид — глутамин.

Как известно, гидролиз [30, 62—63] белков (пироглутаминовой кислоты или глутамина) может быть кислотным, щелочным, энзиматическим. Последний в виду очень большой длительности процесса, трудностей соблюдения строгих условий культивирования энзимов в условиях производства и т. д., не получил промышленного применения.

Наиболее широкое распространение в промышленности получили методы с применением кислотного и реже — щелочного гидролиза.

Рассмотрим более подробно достоинства и недостатки этих методов гидролиза. Кислотный, а также щелочной гидролиз белков известны очень давно и описаны Браконнотом и Мюльдером в первой половине прошлого столетия [64]. В 1849 г. Бопп применил для гидролиза белков соляную кислоту [65].

При кислотном гидролизе белков можно добиться значительной полноты процесса и отдельного извлечения многих аминокислот из гидролизата. Однако в условиях производства и при использовании природного белкового сырья это требует больших расходов кислоты, так как часть кислоты расходуется на образование солей, гидролиз полисахаридов и других небелковых веществ. Избыток кислоты в сочетании с высокой температурой проведения процесса, в свою очередь, ведет к полному разрушению многих аминокислот гидролизата. Так, при гидролизе клейковины пшеницы 6-кратным количеством концентрированной соляной кислоты в течение 8 часов почти полностью разрушается триптофан и частично — цистин и тирозин. Надо полагать, что при этом частичному распаду и превращениям подвергается и глутаминовая кислота: выход глутаминовой кислоты из казеина молока $\approx 5\%$ (при ее содержании в сырье до 23%). Кислотные гидролизаты обычно очень сильно окрашены за счет образования различных продуктов распада и превращений аминокислот, а также гуминовых веществ [66—69] в процессе гидролиза. В свою очередь, присутствие в гидролизате всех этих веществ сильно затрудняет выделение и снижает выход, в данном случае — глутаминовой кислоты.

В целях снижения потерь многие исследователи рекомендуют проводить гидролиз при более низкой температуре и в более короткий срок. При этом в качестве катализаторов гидролиза предлагаются олово, хлориды железа, олова, никеля, меди, свинца, двуокись марганца и другие вещества

[70—75]. Для получения прозрачных гидролизатов рекомендуется проводить гидролиз в смеси соляной и муравьиной кислот, хлорной водой в присутствии хлористого магния, в минеральной кислоте в присутствии танина [74—76] и т. д. В практике производства глутаминовой кислоты для обесцвечивания гидролизатов широко пользуются горячей обработкой активированным углем в солянокислой среде. Хорошее обесцвечивание может быть достигнуто также при обработке активированным углем в присутствии окиси или однохлористой меди [77, 78]. Однако не подлежит сомнению, что при этом, наряду с хорошим обесцвечиванием, будут иметь место большие потери глутаминовой кислоты [77, 79—80].

Как видно из вышеизложенного, применение кислотного гидролиза белковых материалов ведет, кроме потерь за счет распада и химических превращений аминокислот гидролизата, к большим потерям и значительным трудностям дальнейшего выделения аминокислот из гидролизатов. Но самым большим недостатком применения для гидролиза кислот, особенно соляной кислоты, является их сильно выраженное корродирующее действие на аппаратуру. Это послужило главной причиной постепенного перехода в последнее время к щелочному гидролизу и, как будет показано ниже, явилось стимулом к поиску биохимических методов синтеза глутаминовой кислоты и к изучению гидролизующего действия органических кислот [8]. Следует заметить при этом, что применение некоторых органических кислот для этой цели в условиях многотоннажного производства будет ограничиваться, видимо, малой распространенностью этих кислот.

Щелочной гидролиз [86] белков (пирролидонкарбоновой кислоты или глутамина), в отличие от кислотного, более удобен и в последнее время начинает приобретать все большее значение. Однако процессы щелочного гидролиза до сих пор не отработаны в должной мере и пользоваться этим методом надо с большой осторожностью.

Последнее обусловлено тем, что при определенных условиях рН среды, температуры, в зависимости от природы применяемой щелочи имеется большая опасность рацемизации *d* и *l*-изомеров глутаминовой кислоты и полная потеря за счет этого *l*(+)-изомера. Кроме того, при щелочном гидролизе рано наступает равновесие между переходными формами глутаминовой кислоты, согласно схемы I, и выход *l*(+)-кислоты может оказаться очень низким [82, 83]. Тем не менее, в некоторых случаях применение щелочного гидролиза вполне уместно, рентабельно и уже практикуется в промышленном масштабе [84—85].

Так, применение щелочного гидролиза стало возможным, особенно в последнее время, в связи с возрастающим значением при производстве глутаминовой кислоты продуктов переработки сахарной свеклы. Например, при использовании в качестве исходного сырья щелока после сепарации сахара из мелассы гидроокисями кальция, бария или стронция само собой напрашивается проведение щелочного гидролиза, так называемого черного щелока сепарации, рН которого обычно не ниже 12—13 и в нем содержится большой избыток гидроокиси соответствующего металла.

Описание некоторых из таких патентов приводится ниже.

Способы получения глутаминовой кислоты и ее производных

В зависимости от принятого способа получения, гидролиза и очистки гидролизатов от примесей различают биохимические, а вернее — микробиологические, химические и физико-химические методы получения глутаминовой кислоты и ее производных. Методы микробиологические (биосинтез) и физико-химические являются новыми, на наш взгляд, прогрессивными и весьма перспективными.

Получение глутаминовой кислоты методом биосинтеза основано на способности некоторых микроорганизмов синтезировать глутаминовую кислоту при брожении в углеводных средах. Весьма высокий выход глутаминовой кислоты получен при использовании для этой цели культур *Micrococcus* и *Variatus* [87, 88]. Промежуточным продуктом брожения является при этом α -кетоглутаровая кислота $\text{HOOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{COOH}$, которая затем превращается в глутаминовую путем восстановительного аминирования [89, 90]. Брожение ведется глубинным способом в углеводных средах при постоянном продувании среды воздухом при рН смеси 6—9 и добавлении в питательную среду биотина.

По описанию членов советской делегации, посетившей Японию в связи с симпозиумом по химии ферментов с 11.X по 7.XI.1957 г. [91, 92], Японская фирма «Kyowa Hattuko» уже осуществляет промышленное производство глутамината натрия указанным биохимическим методом и поставила по лицензии крупный завод американской фирме «Mergs» [93].

Описание принципиальной схемы производства глутамината натрия из свекловичной мелассы биохимическим методом (японская фирма «Nichon Tensaito») приведено А. Л. Малченко [92] и показано на рис. 1.

По этой схеме свекловичная меласса подвергается раз-

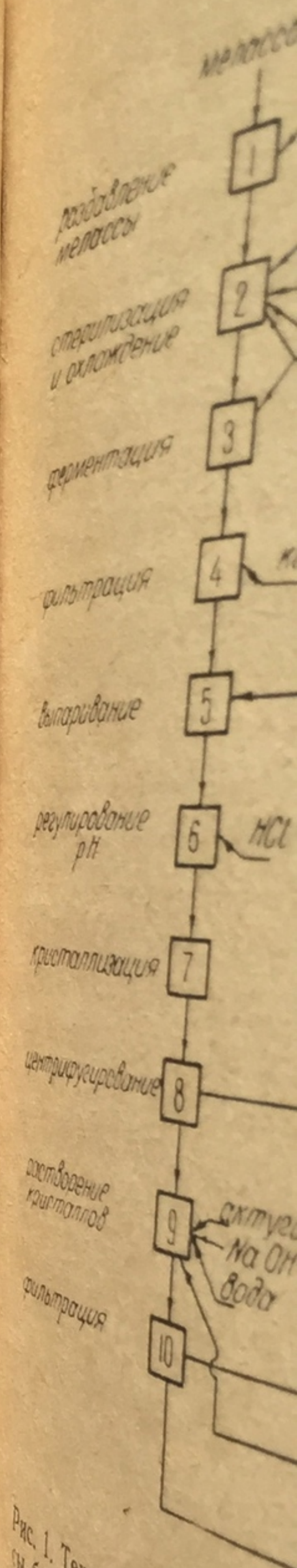


Рис. 1. Технологическая схема биохимического метода

бавлению в аппарате 1
5% стерилизуется паром
раствору мелассы добав
няные соли. Подготовле
правляется на ферментац
организмы синтезируют
кислоту. Брожение ведетс
нам воздухом в течение
брожения глутаминовая к
— отделяется от бл
добавкой кизельгура бл

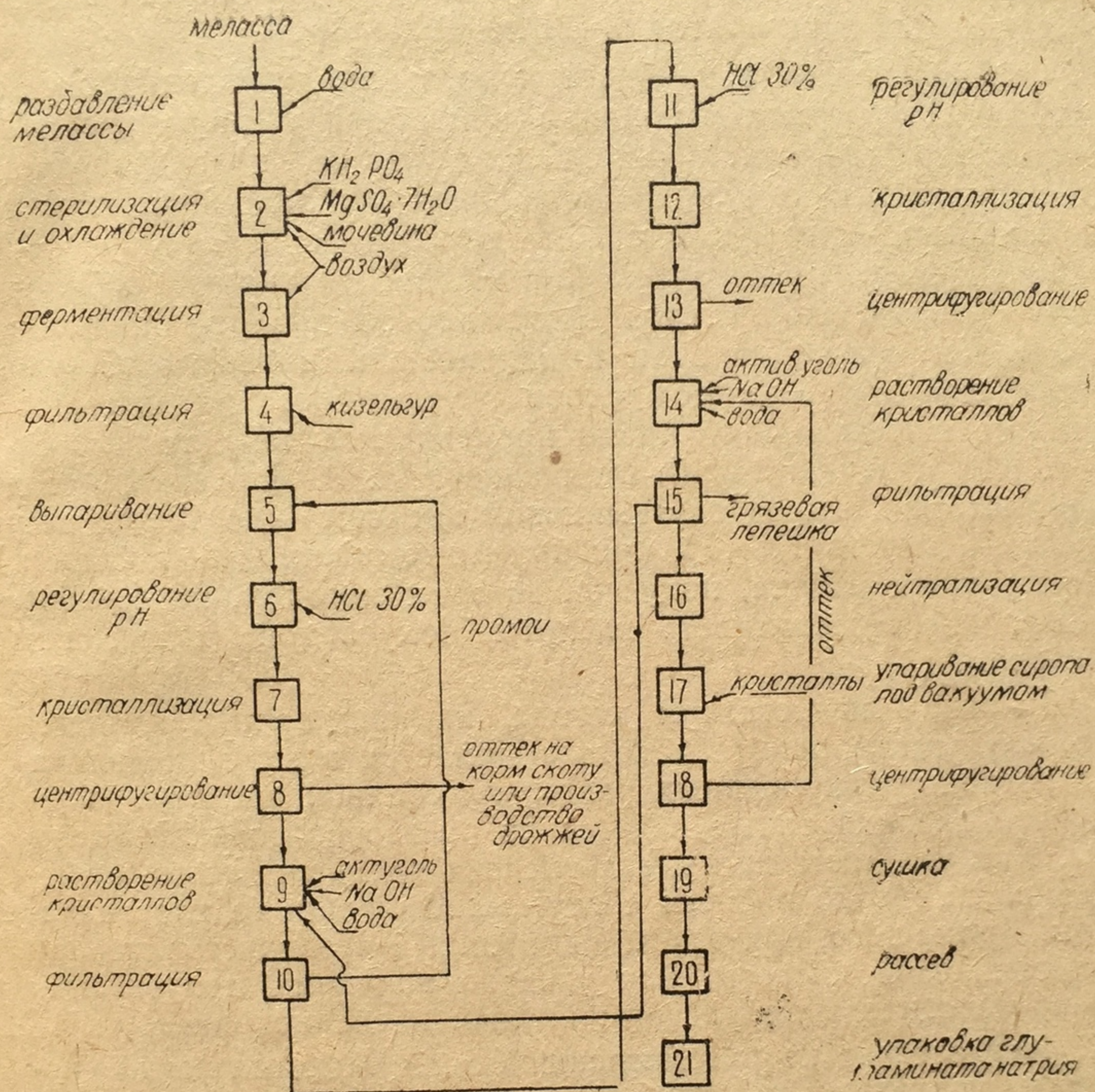


Рис. 1. Технологическая схема производства глутамината натрия из мелассы биохимическим методом на заводе фирмы «Nichon Tensaito» (Япония).

бавлению в аппарате 1 до содержания сахара примерно в 5%, стерилизуется паром в реакторе 2 и охлаждается. К раствору мелассы добавляется мочевины, фосфорные и магниевые соли. Подготовленный таким образом раствор направляется на ферментацию в аппарате 3. При этом микроорганизмы синтезируют из сахарозы мелассы глутаминовую кислоту. Брожение ведется при продувании среды стерильным воздухом в течение 60 ч. Синтезированная в процессе брожения глутаминовая кислота — около 9,5% к весу раствора — отделяется от бражки фильтрацией в аппарате 4 с добавкой кизельгура. Выделение глутаминовой кислоты из

фильтрата и дальнейшее получение глутамината натрия производится в аппаратах 5—21 по схеме рис. 1.

Описанная схема не дает ясного представления о том, при каких условиях рН среды, при какой температуре кристаллизуется глутаминовая кислота или ее хлоргидрат, плохо растворимый в концентрированной соляной кислоте. Надо полагать, что глутаминовая кислота кристаллизуется в виде хлоргидрата и глутаминат натрия получается обработкой раствора хлоргидрата глутаминовой кислоты щелочью; очистке и кристаллизации в дальнейшем подвергается уже упаренный под вакуумом сироп глутамината натрия. Продолжительность одного цикла производства доходит до 9 суток. Как отмечают А. Л. Малченко и А. З. Яковенко, метод дает высокий выход глутаминовой кислоты — до 12% к весу мелассы, вместо 1,2—2% при других методах. Себестоимость глутамината натрия, полученного этим методом, на 40—50% ниже, чем себестоимость кислоты, получаемой химическим методом.

Большим недостатком метода, на наш взгляд, является то, что глутаминовая кислота выделяется в виде хлоргидрата из концентрированных растворов соляной кислоты. Перекристаллизация также ведется из растворов соляной кислоты. Как уже отмечалось, эта кислота является весьма агрессивной, особенно в смеси с глутаминовой или ее хлоргидратом. Кроме того, при таком выделении и перекристаллизации глутаминовой кислоты, как указано на схеме, допускаются непроизводительные расходы щелочи и соляной кислоты.

Как следует из рассмотрения схемы, биохимический способ не исключает дальнейшие процессы выделения глутаминовой кислоты. Отличие заключается в том, что здесь продукты имеют высокую доброкачественность и исключается сложный процесс гидролиза исходного сырья. Все остальные процессы — упаривание, очистка, осветление, кристаллизация, процессы получения и очистки кристаллов глутамината натрия — остаются.

Возможно, что при таком высоком содержании глутаминовой кислоты, которая получается при биосинтетическом способе, нет необходимости в применении для ее выделения ионного обмена. Но не исключено, что сочетание метода биосинтеза с ионообменным способом выделения глутаминовой кислоты еще более повысит эффективность производства и исключит те большие расходы материалов, которые пока допускаются.

Химические методы

Под названием «химических» объединяются те методы получения глутаминовой кислоты, которые предусматривают применение кислотного или щелочного гидролиза исходного белкового или содержащего пироглутаминовую кислоту сырья и обычные методы выделения. При этом концентрированное сырье подвергается или кислотному, или щелочному гидролизу в течение 8—48 ч при температуре кипящей водяной бани. Технологическая схема получения глутаминовой кислоты с применением кислотного гидролиза клейковины пшеницы впервые была осуществлена доктором К. Икеда в Японии фирмой «Судзуки К°», затем — К. Икеда и другие создали заводы в Китае, США и других странах.

Таким образом, эта схема является самой старой и давно осуществляется в промышленном масштабе.

Мы не встретили в литературе описания тех производств, которые впервые были организованы в Японии, США и других странах с кислотным гидролизом клейковины пшеницы или кукурузного глютенa. Надо полагать, что будет более полезным при выборе сырья и схемы производства глутаминовой кислоты и ее производных изучение такого рода схем новейших заводов.

Таков сравнительно новый Канадский завод в Монреале [94]. Сырье — клейковина пшеницы — отход производства пшеничного крахмала, гидролиз — кислотный — HCl. Схема иллюстрируется (рис. 2).

Клейковину гидролизуют соляной кислотой около 12 ч, гидролизат охлаждают, нейтрализуют 50%-ным NaOH и фильтруют. Фильтрат упаривают, при этом выпадают соли, которые отфуговывают в центрифуге, сушат нагретым воздухом и направляют на корм скоту. Сгущенный раствор подвергают очистке, обесцвечивают активированным углем и пропускают через прессфильтр. Очищенный раствор перекачивают в кристаллизаторы, покрытые изнутри слоем стекла, проверяют pH. Кристаллы глутаминовой кислоты отделяют и промывают в центрифуге двойного действия. Маточник и промой возвращают на упарку. Путем нейтрализации 50%-ным NaOH в баках из кислотоупорной стали переводят глутаминовую кислоту в моноватрийглутаминат. После вторичного обесцвечивания и пропуска через другой прессфильтр раствор поступает в кристаллизатор — испаритель. Кристаллы моноватрийглутамината отделяют на центрифуге непрерывного действия, сушат нагретым воздухом во вращающейся сушилке, просеивают и немедленно упаковыва-

ют в фибровые ящики, покрытые полиэтиленовой пленкой. Производительность завода по состоянию на 1955 г. — 453,6 т глутамината натрия.

По описанию Лилли, в основном по этой же схеме из клейковины пшеницы или кукурузного глютена получают мо-
нонатрийглутаминат на многих заводах и в США [41].

Как видно из вышесказанного, следующие после гидролиза процессы получения глутамината натрия на этом заводе проводятся в нейтральной среде, кристаллизуется глутаминовая кислота, а не ее хлоргидрат (как это принято по японской схеме, рис. 1).

Более полное представление о рассматриваемом методе получения глутаминовой кислоты из пшеничной клейковины или глютена кукурузы можно получить по описанию А. С. Вечер [223].

При переработке пшеничной клейковины и глютена кукурузы для получения глутаминовой кислоты особое внимание уделяется очистке белкового сырья от углеводов (в основном, крахмала). Для этого автор рекомендует вначале перемешать муку примерно с 4 ч. воды (по весу муки) при 40°. Затем смесь подвергают измельчению высокоскоростной пропеллерной мешалкой, при этом в суспензии крахмала образуются сгустки клейковины. Смесь поступает на наклонные вибрирующие сита с определенными размерами отверстий. При этом крахмал проходит через сито, а сгустки клейковины — остаются. Последние собираются, подвергаются вторичному измельчению и размещиванию в аппаратах с лопатками,двигающимися возвратно-поступательно. При этом происходит разрыв клейковинного теста. Последнее вновь промывается трехкратным (к весу теста) количеством воды. Дальнейшая промывка клейковины водой на вибрирующем сите, отмечает автор, позволяет понизить содержание крахмала до 10% и ниже. Общий расход воды не должен превышать девятикратного от веса муки. Затем рекомендуется [223] подсушка — до влажности около 40%.

Как видно из изложенного, и клейковина пшеницы, и глютен кукурузы до поступления в гидролизер должны пройти довольно значительную очистку и подготовку к дальнейшей переработке. Без такой предварительной подготовки использование этого сырья для получения глутаминовой, а также других аминокислот — невозможно. Это будет связано с еще более значительными непроизводительными затратами кислоты на гидролиз и других материалов — на очистку при

Во избежание сильного износа аппаратуры и коммуника-

ций вследствие корродирующего действия соляной кислоты автор [223] рекомендует вести технологический процесс «нейтральным способом» и выделять из концентрированных растворов соляной кислоты глутаминовую кислоту, а не её гидрохлорид.

Так, прошедшая вышеуказанную предварительную обработку, подсушенная и измельченная пшеничная клейковина (или глютен кукурузы) подвергается гидролизу более чем двухкратным к весу белка раствором 22%-ной соляной кислоты; при атмосферном давлении гидролиз идет 20—24 ч, при давлении 2,0—2,5 атм — 10—12 ч. После охлаждения гидролизат поступает в нейтрализаторы, где при постоянном перемешивании и охлаждении нейтрализуется 40%-ным раствором едкого натрия до $pH \approx 6$.

Нейтрализованный гидролизат поступает в вакуум-аппараты на упарку. Концентрат охлаждается, при этом выпадают соли (в основном NaCl с примесью солей аминокислот и других веществ), которые отделяются путем центрифугирования. Отделенные соли после сушки упаковываются в мешки и могут быть использованы на корм для скота.

Центрифугат — в основном раствор моноватрийглутамината — поступает в сборники, где обрабатывается активированным углем для обесцвечивания и небольшим количеством сернистого натрия (при наличии тяжелых металлов). Уголь отделяется на фильтрпрессе. Фильтрат поступает в кристаллизаторы, покрытые изнутри стеклянной эмалью или другим кислотоупорным материалом. Здесь фильтрат обрабатывается химически чистой концентрированной соляной кислотой до $pH \approx 3,2$ — изоэлектрической точки глутаминовой кислоты. Кристаллы последней отделяются центрифугированием, маточник возвращается на вакуум-выпарку, а промытые холодной водой на центрифуге кристаллы глутаминовой кислоты сушатся на вакуум-сушилке, измельчаются, упаковываются. Надо полагать, что эта техническая кислота без дополнительной очистки перекристаллизацией и промывки спиртом не может быть использована для медицинских целей. При производстве моноватрийглутамината кислота из центрифуги поступает в нейтрализатор из кислотоупорной стали, где обрабатывается 40—50%-ным раствором NaOH и переводится в соль.

Раствор моноватриевой соли обрабатывается активированным углем — для обесцвечивания, пропускается через фильтрпресс и поступает в кристаллизатор — испаритель, где производится при необходимости упаривание, затем — кристаллизация. Кристаллы моноватрийглутамината отделя-

ют на центрифугах непрерывного действия, просушивают нагретым воздухом во вращающейся сушилке, просеивают и немедленно упаковывают.

Для получения свободной глутаминовой кислоты автор рекомендует обрабатывать химически чистой соляной кислотой \approx до pH 3,2 чистую моноватриевую соль. Свободная глутаминовая кислота отделяется от раствора центрифугированием, промывается холодной водой и высушивается в вакуум-сушилке при температуре не выше 50° .

Далее приведен приближенный расчет продуктов и материалов для этого производства [223].

Для наглядности эти данные показаны нами в табл. 4.

Таблица 4

Приближенный расчет расхода материалов и выработки продуктов

Наименование материалов и продукции	Единица измерения	Суточные	
		расходы материалов	выработка продукции
Пшеничный глютен с ацетоно-бутилового завода (абс. сухой вес)	т	10,0	—
Соляная кислота, техн. уд. вес 1,19	—»—	12,2	—
—»— —»— х. ч. —»—	—»—	до 2,0	—
Едкий натрий, 40%-ный	—»—	13,0	—
Гуминовые вещества (сух. вес)	—»—	—	2
Соли (NaCl и др.)	—»—	—	до 15
Глутаминовая кислота	—»—	—	2,5

Из 10 т кукурузного глютена, при тех же расходах, может быть выработано в сутки до 1,5 т глутаминовой кислоты.

Автор считает, что при таких показателях производства себестоимость глутаминовой кислоты не может составлять 30 руб., как это имело место при ее производстве из казеина молока «кислотным способом», а будет значительно ниже. Следует тут же заметить, что себестоимость глутаминовой кислоты из казеина молока (до 75 руб. за кг) была высокой в основном за счет большой стоимости (до 25000 руб. за тонну) сырья — ценного пищевого продукта — казеина и за

счет большого расхода материалов на очистку казеина от жиров и других веществ.

В приводимом же автором расчете не показаны стоимость сырья, расход материалов на его предварительную очистку, расход пара, электроэнергии, активированного угля, рабочей силы и т. д. Поэтому трудно пока судить о возможной стоимости глутаминовой кислоты, получаемой по этой схеме из глютена пшеницы или кукурузы.

Центральный научно-исследовательский институт крахмало-паточной промышленности [95] предлагает два варианта получения глутаминовой кислоты: из глютена кукурузы, содержащего 24,5% глутаминовой кислоты — по нейтральной схеме, и из пшеничной клейковины — $\approx 36\%$ глутаминовой кислоты — с промежуточным выделением хлоргидрата из концентрированной соляной кислоты.

Для освобождения от углеводных примесей сырье подвергается или 2—3-часовой 0,2%-ной солянокислой обработке в четырехкратном размере по сухому глютену, или — ферментативному воздействию.

Затем суспензию обрабатывают на центрифуге 4; фильтрат 5, содержащий растворимые вещества и сахара, используется при приготовлении кормов. Отфугованный глютен гидролизуют в реакторе 6 20%-ной соляной кислотой из сборника 7; количество соляной кислоты указанной концентрации составляет 200% к весу сухого глютена. После окончания 20-часового гидролиза при кипении по одному из вариантов (в случае кукурузного глютена) производится нейтрализация в реакторе 8, путем добавления из сборника 9, при постоянном перемешивании, 30%-ного раствора NaOH до pH 6; и все последующие процессы, как и по вышеописанной схеме (рис. 2), ведутся в нейтральной среде.

На фильтрпрессе 10 отделяются гуминовые вещества, которые и направляются в сборник 10-а; гидролизат уваривается в вакуум-аппарате 11 до удельного веса 1,23 (при 65°); затем раствор охлаждается в холодильнике 12 до температуры +5° и выдерживается в течение 12 ч в кристаллизаторе 13. Здесь выпадают в осадок аминокислоты — лейцин, тирозин, фенилаланин и другие вещества [95]. Осадок отделяется от упаренного гидролизата фильтрацией на фильтрпрессе 14, собирается в сборнике 15 и может быть использован для получения вышеуказанных аминокислот. Фильтрат уваривается вторично в вакуум-аппарате 16 до удельного веса 1,23 (65°), охлаждается в холодильнике 17 до +5° и вновь выдерживается в кристаллизаторе 18 ≈ 12 ч. Выпавшие в осадок кристаллы, в основном поваренной соли, отделяются на цент-

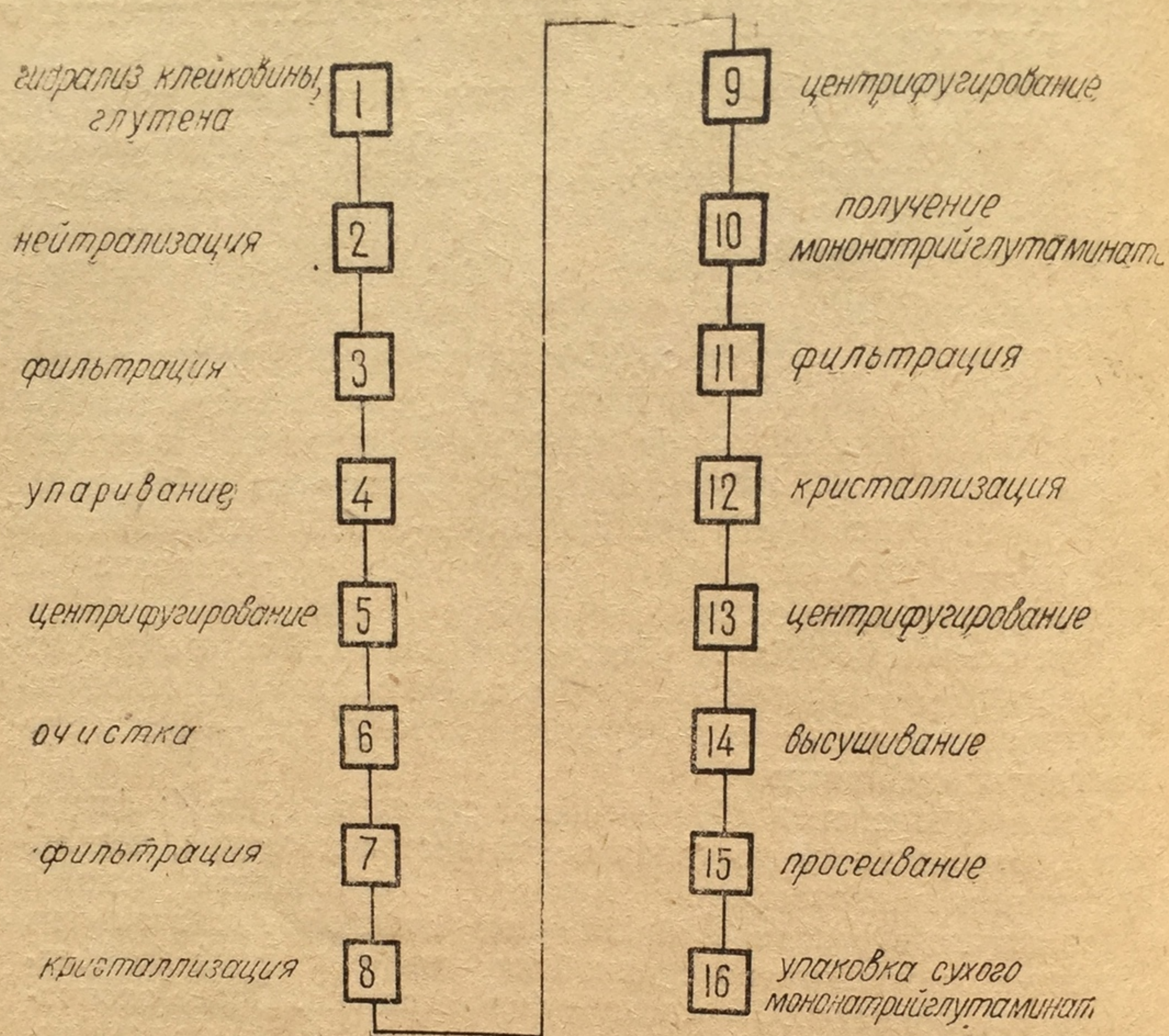


Рис. 2. Схема получения моноватрийглютамата из клейковины пшеницы на заводе в Монреале (Канада).

рифуге 19. Этот отход собирается в сборнике 20 и может быть использован для кормовых целей. Фильтрат направляется в контактный чан 21, подогревается до 80° . Сюда же для обесцвечивания добавляется (3% к исходному глютену) активированный уголь из сборника 22. Смесь выдерживается при перемешивании в течение 30 мин. На фильтрпрессе 23 отделяют отработанный уголь, который собирают в сборнике 24 и выводят из производства. Охлажденный до $+5^{\circ}$ раствор из сборника 25-а до pH 3,2 и направляется в кристаллизатор на центрифуге 27 от маточника; последний направляется в сборник 28 и может быть использован для производства пищевых соусов.

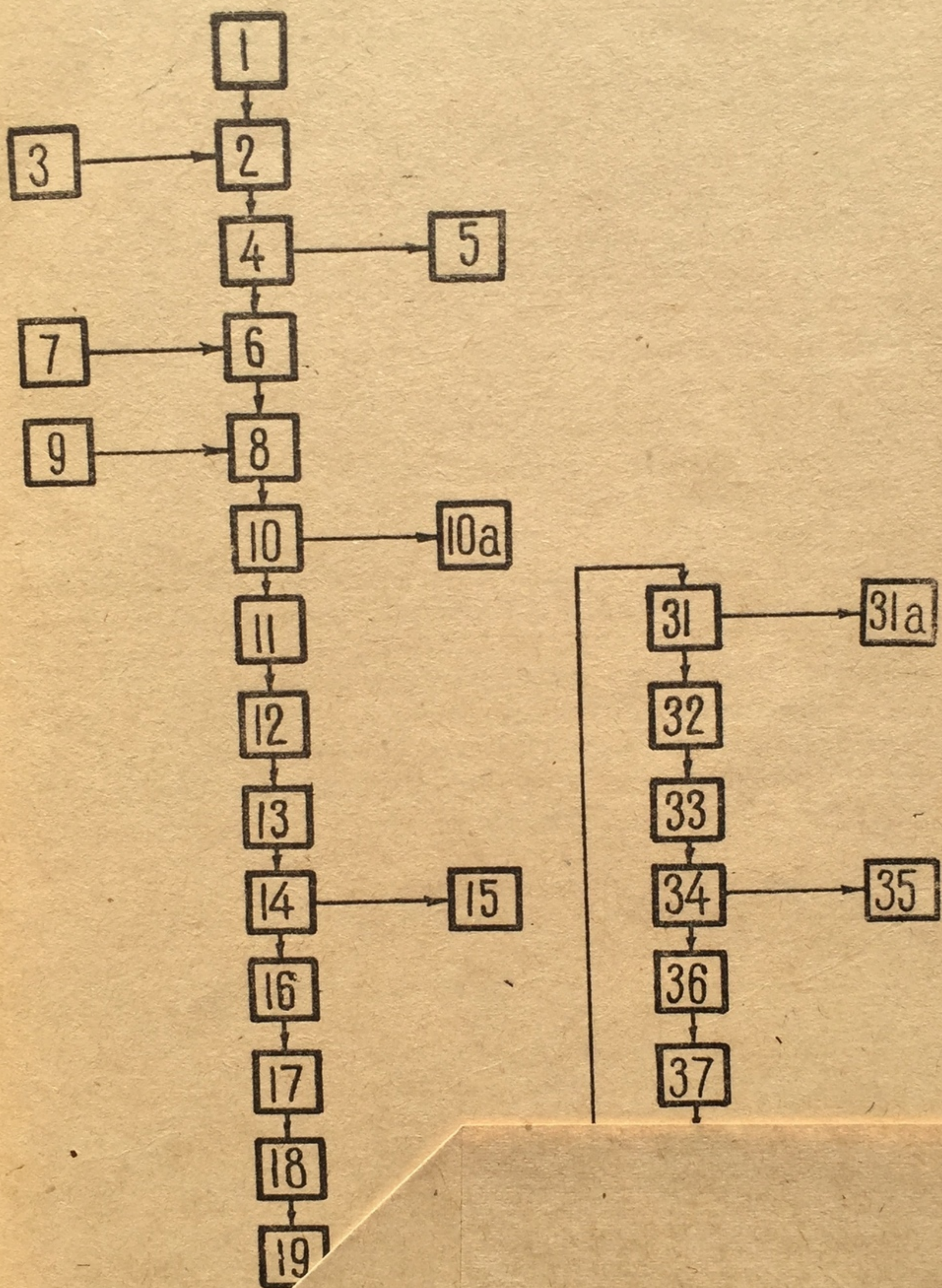


Рис. 3. С.

получение
 мононатрийглютамата
 фильтрация
 кристаллизация
 центрифугирование
 высушивание
 просеивание
 упаковка сухого
 мононатрийглютамата
 клейковины пшеницы
 да).
 рнике 20 и может
 Филтрат направля-
 о 80°. Сюда же для
 ному глютену) ак-
 есь выдерживается
 филтпрессе 23 от-
 ирают в сборнике
 ый до +5° раствор
 й соляной кислотой
 в кристаллизатор
 кислоты отделяются
 й направляется в
 производства пище-

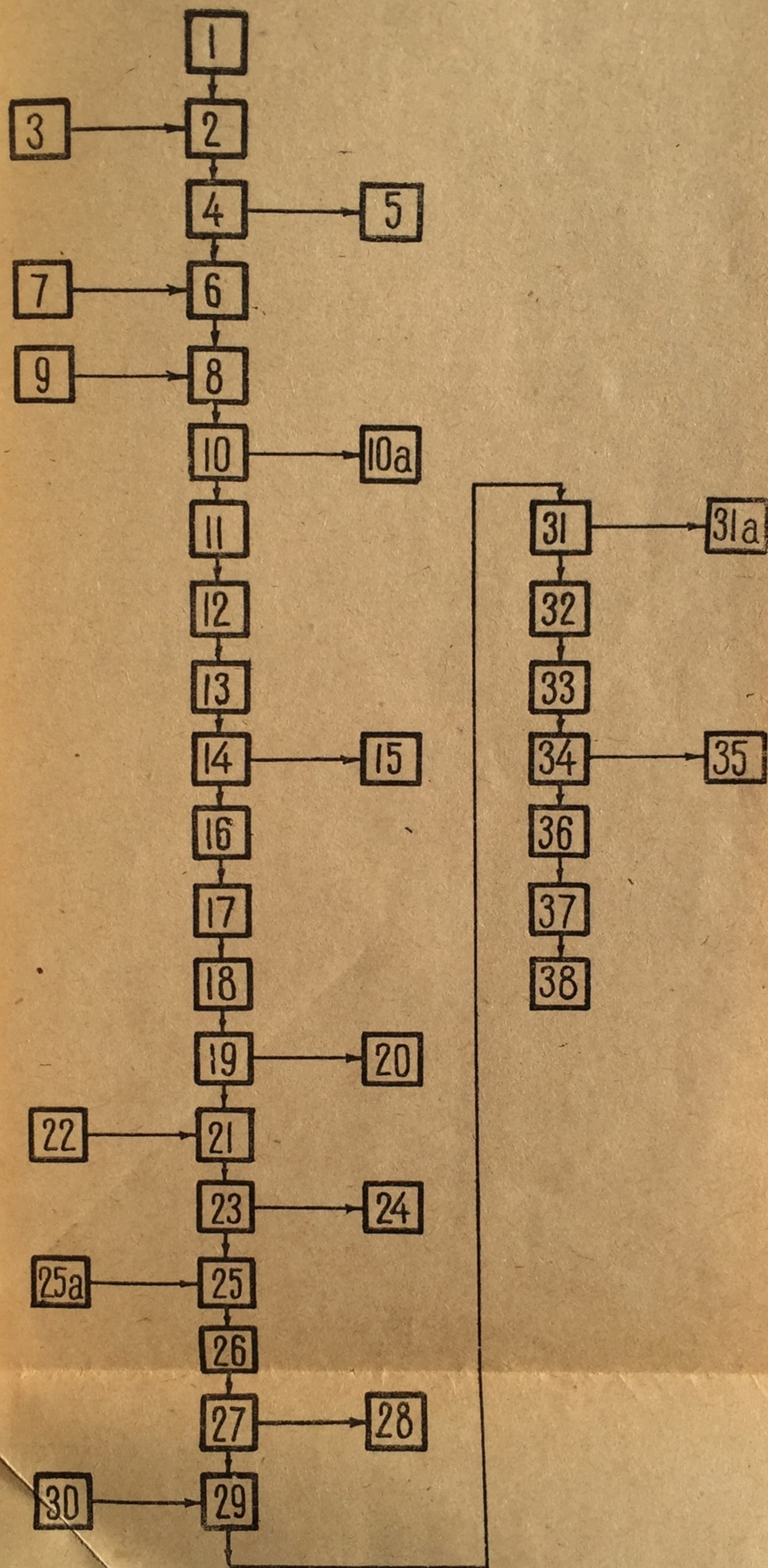


Рис. 3. Схема получения глутаминовой кислоты из кукурузного глютена (РСФСР).

Для получения чистой глутаминовой кислоты ее растворяют в контактном чане 29 и обрабатывают активированным углем из сборника 30; уголь добавляют из расчета 1% к весу исходного глютена. Отработанный уголь отделяют на фильтрпрессе 31 и сборником 31-а выводят из производства.

Раствор, охлажденный в холодильнике 32 до $+5^{\circ}$, направляется в кристаллизатор 33 на 24 ч. Кристаллы чистой глутаминовой кислоты отделяются на центрифуге 34; маточник из сборника 35 возвращается в производство. Глутаминовая кислота высушивается в сушилке 36 при $60-70^{\circ}$, просеивается на шелковом сите № 21 и упаковывается в специальную тару 38. Эта схема изображена на рис. 3. Выход чистой глутаминовой кислоты составил около 6% к весу введенного белка [95]. Расход соляной кислоты на 1 кг готового продукта — 24, NaOH — 8, активированного угля — 1,2 кг. Преимуществом этой схемы является то, что почти все процессы после гидролиза проводятся или в нейтральной или в слабокислой среде. Однако процесс кристаллизации глутаминовой кислоты очень длителен, и это уменьшает интенсивность технологических процессов и производительность аппаратуры.

Во втором варианте той же схемы (рис. 4), в случае пшеничной клейковины, нейтрализация гидролизата в реакторе 8 не предусматривается и все последующие процессы фильтрации, выпаривания, осветления и т. д. — проводятся в весьма агрессивной солянокислой среде.

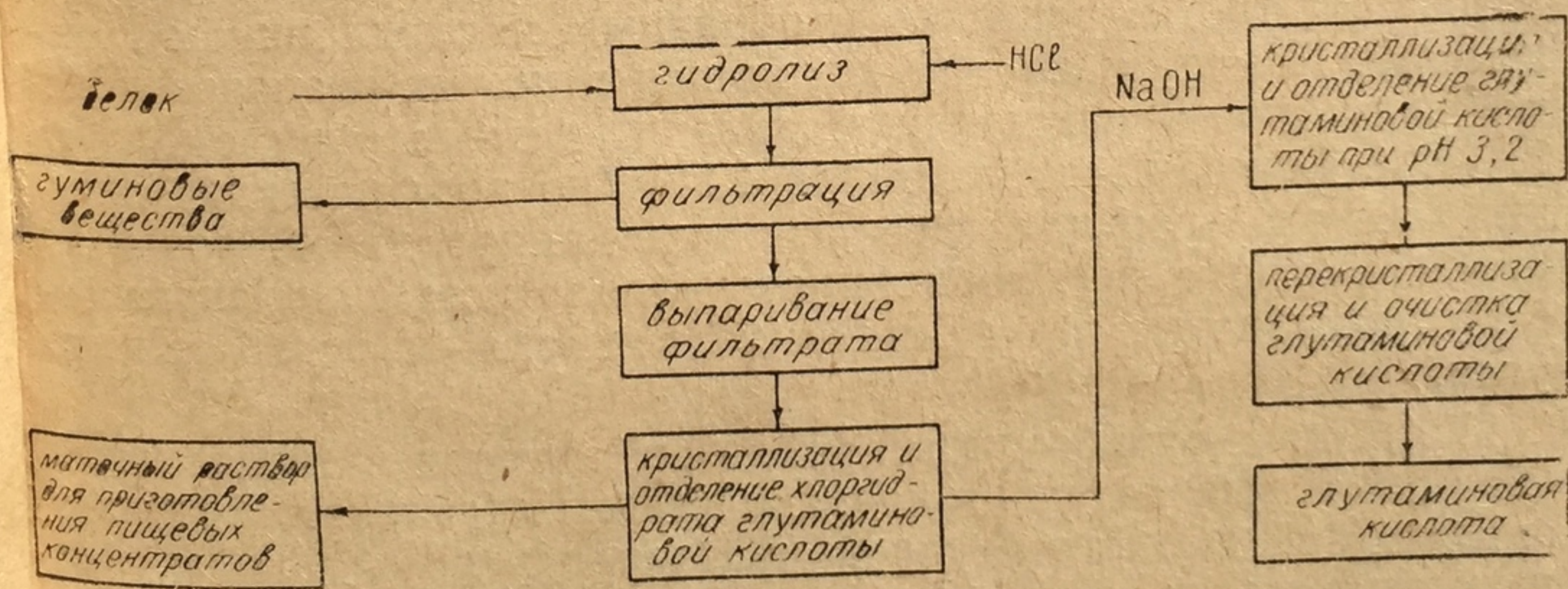


Рис. 4. Второй вариант получения глутаминовой кислоты из пшеничной клейковины (РСФСР).

Достоинство схемы 3 и 4 по сравнению с предыдущей заключается в том, что здесь предусматривается более полное

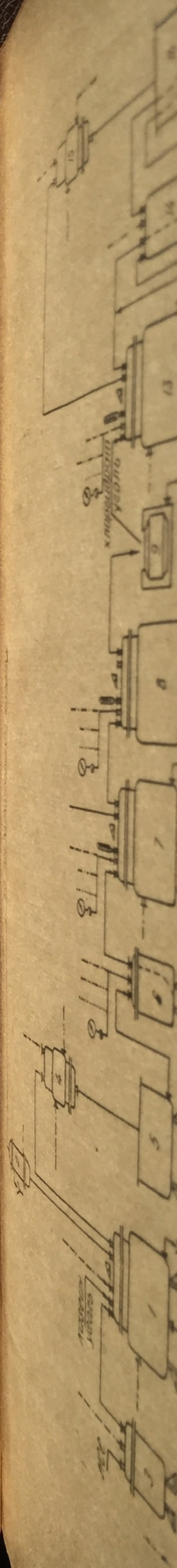
использование аминокислот гидролизата: а) при создании специального технологического потока возможно получение из кукурузного глютенных аминокислот, таких, как изолейцин и лейцин (22,5% от веса сырья), фенилаланин (5,9%) и тирозин (5,25%); б) возможно использование маточных растворов в виде сгущенных пищевых приправ, как это практикуется в КНР и США.

Как видно из вышеизложенного, переработка белкового растительного сырья для получения, в частности, глутаминовой кислоты, представляет значительные трудности. Предварительная тщательная очистка белкового сырья, которой нельзя избежать, кроме больших затрат материалов, аппаратуры, приводит к увеличению потерь аминокислот за счет их распада и химических превращений.

В случае использования в качестве исходного сырья белков животного происхождения — предварительная очистка еще сложнее.

Типичным примером является казеин молока, который до поступления в гидролизер должен быть тщательно очищен прежде всего от углеводов и жиров, а также и от других мешающих веществ (полиоз, солей и т. д.). Процесс обезжиривания сырья очень сложен и связан со значительными затратами. Получение глутаминовой кислоты из казеина молока до недавнего времени осуществлялось на Московском химико-фармацевтическом заводе им. Карпова (рис. 5). Гидролиз казеина молока двукратным весом 20%-ного HCl ведется при 100° в реакторе с обратным холодильником и мешалкой. После окончания гидролиза в кожух реактора подают воду для охлаждения и доводят температуру смеси до $70-80^\circ$. Сюда же добавляется 1,5% (по весу казеина) активированного угля для обесцвечивания гидролизата. Затем на нутч-филтре с перхлорвиниловым полотном гидролизат отфильтровывается от гуминовых веществ и отработанного угля.

Гумины и отработанный уголь собираются в специальный сборник и выводятся из производства. Гидролизат поступает в выпарной аппарат (второй реактор с кислотостойкой, как и гидролизер, графитовой защитой), где упаривается при 95° до удельного веса 1,19. Упаренный гидролизат охлаждают, добавляют концентрированный HCl в количестве, необходимом для кристаллизации хлоргидрата глутаминовой кислоты. Как отмечалось выше, растворимость хлоргидрата глутаминовой кислоты в концентрированной HCl — очень низка: 0,415% при 0° . Процесс кристаллизации при $5-10^\circ$ идет в



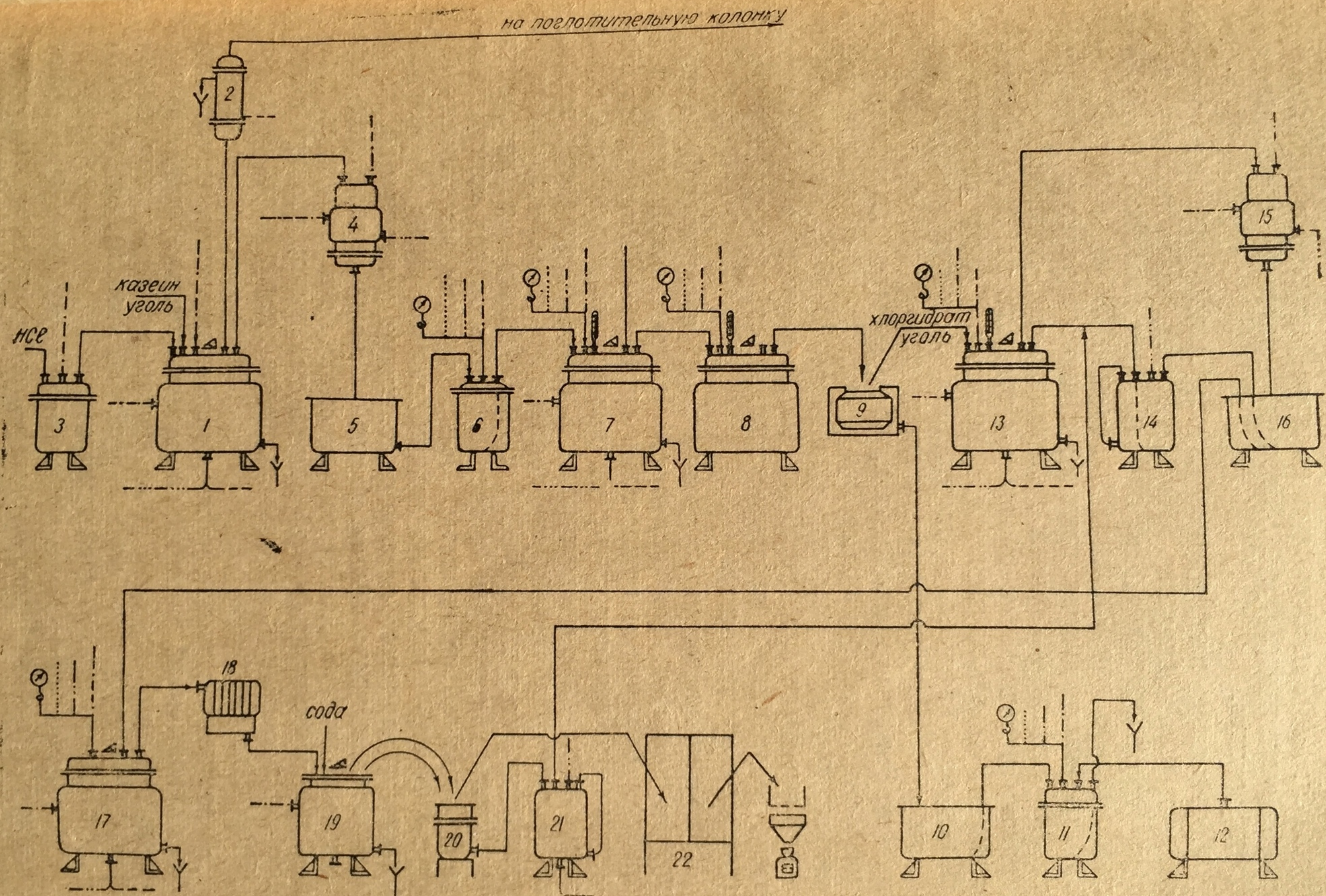


Рис. 5. Технологическая схема производства глутаминовой кислоты на опытной установке из казеина молока (РСФСР).

течение 2-х суток. Выпавшие кристаллы хлоргидрата глутаминовой кислоты отделяют на нутч-филтре, а затем отфугивают на центрифуге. Маточный раствор сбрасывается в канализацию.

Кристаллы хлоргидрата глутаминовой кислоты растворяются и вновь дважды обрабатываются активированным углем (соответственно 3 и 1,5% по весу казеина). Отработанный уголь с друк-филтра и воронки Бюхнера (второй раз) сбрасываются в канализацию, а чистый раствор хлоргидрата глутаминовой кислоты нейтрализуется, реакция среды доводится насыщенным раствором соды до рН 3,2 — изоэлектрической точки глутаминовой кислоты. Кристаллизация глутаминовой кислоты продолжается 24 ч при температуре не выше +5°. Глутаминовая кислота отделяется от маточника на фарфоровом нутч-филтре, промывается дистиллированной водой, затем спиртом и эфиром (которые собираются и регенерируются), высушивается при 70—80°, просеивается через шелковое сито № 21 и упаковывается в специальную тару. Маточники и промывные воды собираются и возвращаются в производство.

Из вышеизложенных данных с совершенной очевидностью явствует, что получение глутаминовой кислоты из богатых белковыми веществами материалов связано со значительными затратами материалов как на подготовку сырья, так и на процесс производства. В случае проведения процесса по вышеуказанному «нейтральному» способу значительно увеличивается расход NaOH и HCl, снижается производительность аппаратуры за счет больших сроков кристаллизации глутаминовой кислоты. При получении же хлоргидрата глутаминовой кислоты по «солянокислой» схеме износ аппаратуры ускоряется, создаются тяжелые условия работы на всех этапах производства. Самый главный недостаток всех этих производств, где исходным сырьем является растительный или животный белок, заключается в том, что эти пищевые продукты сами по себе являются дорогостоящими (казеин молока).

С этой точки зрения небезынтересно заметить, что получение глутаминовой кислоты из казеина молока было прекращено, так как стоимость 1 кг глутаминовой кислоты только по сырью составляла более 20 руб. (по новым ценам 1961 г.), и производство было нерентабельным.

Использование пищевых белков в глутаминовой промышленности целесообразно, на наш взгляд, только в том случае, когда эти белки являются бросовыми отходами тех произ-

водств, где потребление пшеницы, кукурузы и т. п. сырья — необходимо и неизбежно.

В последнем случае это белковое сырье может быть использовано для получения медицинской глутаминовой кислоты.

Получение глутаминовой кислоты и глутамината натрия из отходов переработки мелассы (щелока и барды)

В последние годы пшеничная клейковина и глютен кукурузы вытесняются в глутаминовой промышленности отходами свеклосахарных (меласса), сепарационных (щелок) или паточно-спиртовых (барда) заводов. Так, в США, где сырьем для получения глутаминовой кислоты до недавнего времени была только пшеничная клейковина, в настоящее время $\frac{2}{3}$ всей продукции производится из указанных отходов переработки свеклы или мелассы и только $\frac{1}{3}$ — из кукурузного глютена и пшеничной клейковины [95]. То же самое наблюдается и в других странах, производящих глутаминовую кислоту, что вполне оправдано и закономерно.

Кроме того, при условии использования щелока и барды для получения глутаминовой кислоты по химической схеме соляную кислоту можно (и нужно) заменять менее агрессивной серной кислотой.

Такова технологическая схема получения мононатрийглутамината на американском заводе в Джонстауне [60, 96, 97].

Как известно, в отличие от рассмотренных выше схем, в данном случае источником глутаминовой кислоты является (и подвергается гидролизу) пироглутаминовая кислота, а не белок. Это несколько облегчает условия проведения технологического процесса; расход и потребление кислоты и щелочи могут быть сокращены, ибо гидролизу подвергается более простое, а не сложнейшее белковое вещество; выделение (и очистка) глутаминовой кислоты идет с меньшими затратами, легче, чем из сложных белковых гидролизатов.

Предварительная очистка, подготовка сырья, технологическая схема получения глутамината натрия на этом заводе описана в разных изданиях [60, 96, 97, 99].

Приведенные здесь описание и схема (рис. 6) даны по Могильному и Жушману [100].

Концентрированный до плотности 65% и освобожденный сатурацией от избытка извести щелок баритовой и известковой сепараций сахара из мелассы, получаемый соответственно на заводе Джонстаун и на других заводах, из баков-хранилищ попадает в сборник 1, а из него — на вакуум-фильтр

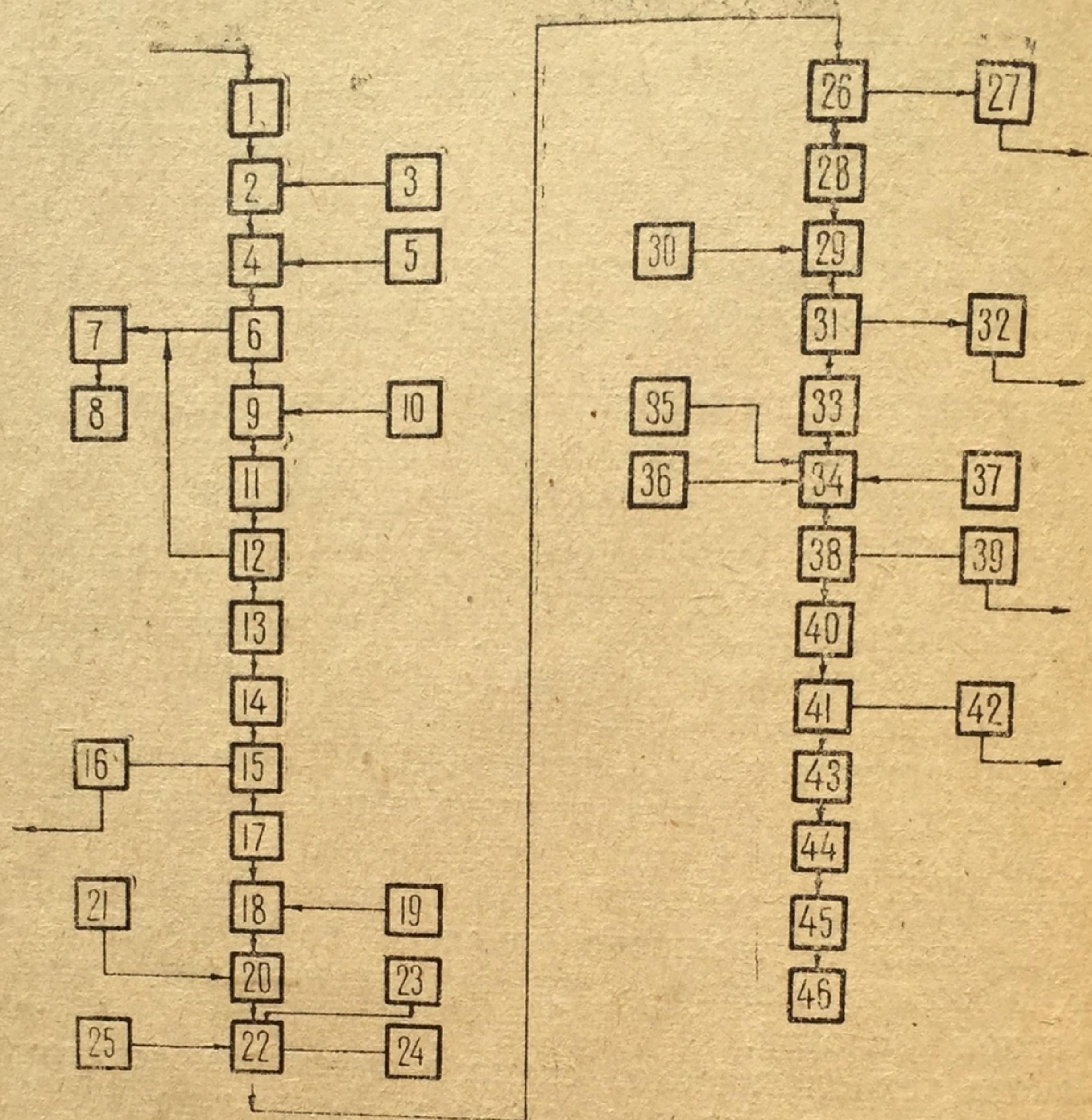


Рис. 6. Принципиальная схема производства моносодияглутамината на заводе Джонстаун (США).

2 с намывным слоем; суспензию материала для получения этого слоя готовят в сборнике 3. Фильтрат поступает в гидролизер 4, куда из сборника 5 подается серная кислота. Осадок частично выпавшего сернокислого калия отделяется от гидролизата на непрерывной центрифуге 6, высушивается в ротационной сушилке 7 и направляется в склад 8. Фугат снова фильтруется на вакуум-фильтре 9 с намывным слоем материала, суспензию которого подают из сборника 10. Из упаренного в аппарате 11 до плотности 70° Бр фильтрата дополнительно выкристаллизовывается сернокислый калий, который отделяется от маточного раствора на непрерывно действующей центрифуге 12, высушивается в сушилке 7 и направляется в склад 8. Фугат подается в холодильник 13, а затем в кристаллизатор 14, в котором в течение 5 суток вы-

кристаллизуется сырая глутаминовая кислота. Отделенная от маточного раствора на фильтрпрессе 15 глутаминовая кислота поступает в сборник 17, оттуда направляется на быстроходную центрифугу 18. Там кристаллы осторожно промываются водой, поступающей из сборника 19 и выгружаются в сборник 20, где они разбавляются водой, поступающей из сборника 21. Фильтрат от фильтрпрессов 15 направляется в сборник 16, откуда его можно использовать для извлечения бетаина и других остающихся побочных продуктов.

Для очистки глутаминовой кислоты и для получения глутамината натрия (хорошо растворимого в воде) к сырой кислоте в сборнике 22 добавляется едкий натр — из сборника 23, активированный уголь — из сборника 24, кизельгур — из сборника 25, полученная суспензия фильтруется через фильтрпресс 26. Осадок с фильтрпресса сбрасывается в канализацию 27, а фильтрат охлаждается в холодильнике 28 и подается в сборник 29, где из глутамината натрия путем добавления из сборника 30 соляной кислоты до pH 3,2 (изоэлектрическая точка глутаминовой кислоты) выделяется глутаминовая кислота; последняя отделяется от маточного раствора на центрифуге 31 и направляется в сборник 33. Фугат из центрифуги 31 поступает в сборник 32 и возвращается в основной процесс.

Для вторичной очистки глутаминовой кислоты и для полноты превращения кислоты в мононатрийглутаминат в сборник 34 добавляется NaOH — из сборника 35, активированный уголь — из сборника 36, кизельгур — из сборника 37, полученная суспензия фильтруется через фильтрпресс 38. Осадок с фильтрпресса сбрасывается в канализацию 39, а фильтрат поступает в кристаллизатор 40 для выкристаллизовывания глутамината натрия. После отделения от глутамината на центрифуге 41 маточного раствора кристаллы его высушиваются в сушилке 43, просеиваются через сито 44, расфасовываются и упаковываются в отделении 45 и направляются на склад хранения 46. Фугат из центрифуги 41 поступает в сборник 42, откуда его возвращают в основной процесс.

В отличие от рассмотренной, схема ЦИНСа [60] предусматривает переработку щелока только известковой сепарации, предварительно сгущенной с $\approx 2,5\%$ сухих веществ до 65—70%, гидролиз при 95—100° — 8 ч, соляной кислотой (по весу), соотношение щелока и кислоты, как 1:1 (по весу) производится хлоргидрат глутаминовой кислоты.

В 1959 г. во время посещения Лохвицкого паточно-спир-

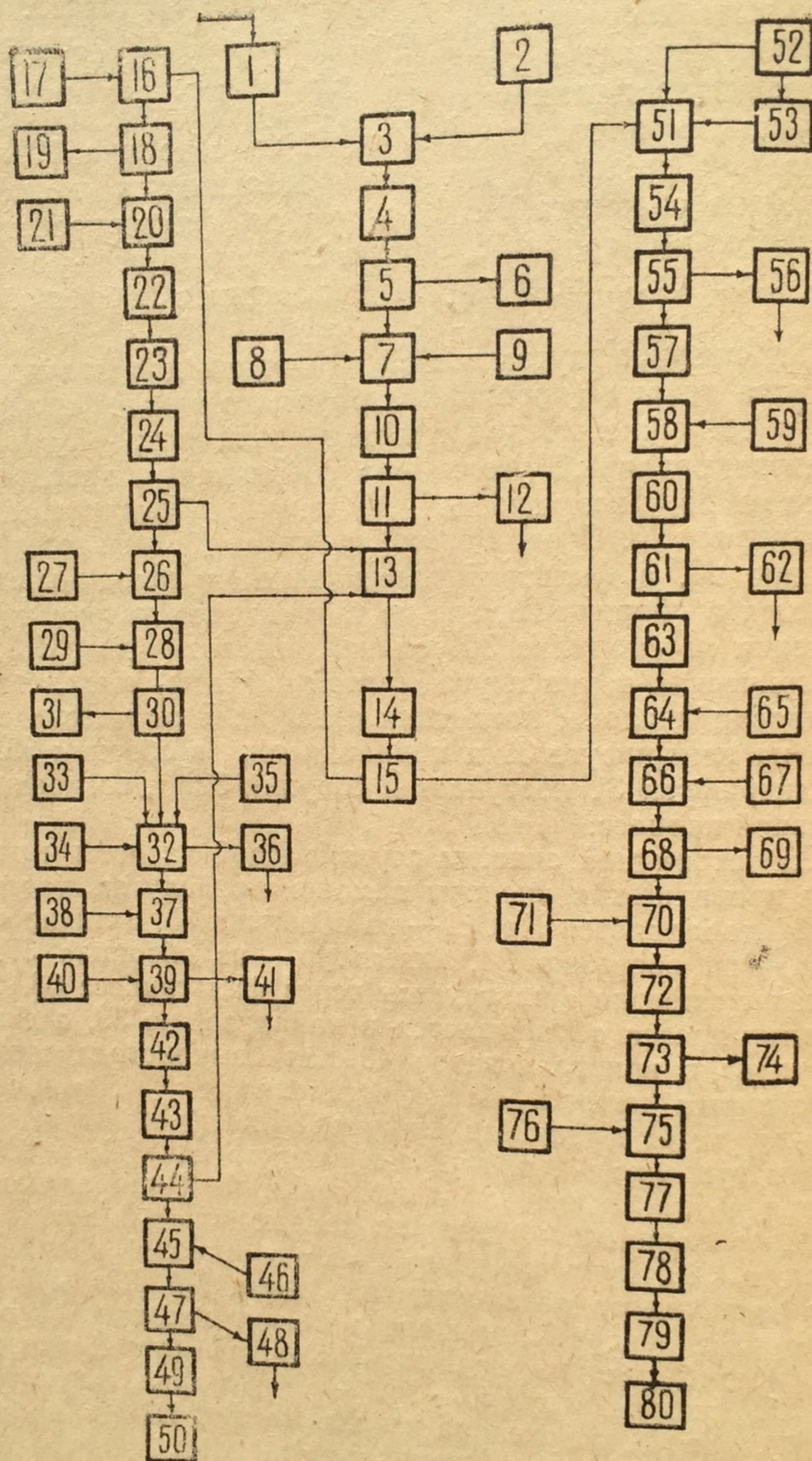


Рис. 7. Схема получения ацидола и глутаминовой кислоты химическим методом из барды на опытной установке Лохвицкого спирткомбината (УССР).

тового завода Полтавской области мы были ознакомлены [98] с технологической схемой получения глутаминовой кислоты и хлористого бетаина из паточно-спиртовой барды на опытной установке, созданной на этом сахарном комбинате (рис. 7) [99].

Барда, сгущенная до 75% содержания сухих веществ, поступает с завода в приемный бак 1. Из этого бака по мере надобности ее забирают в гидролизер 3. Сюда же из сборника 2 задают подогретую до 90° 32%-ную (уд. вес 1,16) техническую соляную кислоту в количестве 0,7 л кислоты на 1 кг барды.

Гидролиз ведут в течение 45 мин при температуре 110—115° при интенсивном перемешивании смеси. Во избежание сильного вспенивания кислоту приливают в гидролизер медленно. При достижении температуры 110—115° начинает выделяться хлористый калий.

Гидролизат выгружают в холодильник 4, где его охлаждают до 20°, а затем направляют на фильтр 5 для отделения хлористого калия и гуминовых веществ, которые поступают в сборник 6 и после промывки могут быть использованы на удобрения или для других целей.

Полученный фильтрат в сборнике 7 разбавляют до уд. веса 1,197—1,198 дистиллированной водой, подаваемой из сборника 8, и осветляют активированным углем, подаваемым из сборника 9 в количестве (по объему) 8% к объему осветляемого раствора.

Осветление длится в течение 0,5 ч при интенсивном перемешивании и температуре 80°. Активированный уголь адсорбирует гумины, оставшиеся в фильтрате.

После охлаждения осветленного раствора в холодильнике 10 до 60° его пропускают через фильтр 11. Отработанный уголь сбрасывают в канализацию 12, а фильтрат упаривают в выпарном аппарате 13 под вакуумом при 10—15 мм остаточного давления. Упаривание раствора проводится до состояния густой кристаллической каши, затем последнюю выпускают в кристаллизатор 14 и после 24 ч кристаллизации пропускают через фильтр 15.

На фильтре остается сырой хлоргидрат бетаина, а в фильтрате содержится глутаминовая кислота, это — так называемый фильтрат глутаминовой кислоты. Его из фильтра 15 направляют в сборник 16, где разбавляют дистиллированной водой, подаваемой из сборника 17, в количестве, равном количеству раствора, и осветляют активированным углем. Последний задают из сборника 18 в количестве 8% к объему

осветляемого фильтрата. Осветление ведется при кипении раствора в течение 2—2,5 ч.

После осветления раствор охлаждается в холодильнике 19 до 60° и пропускается через фильтр 20. Отработанный уголь выбрасывают в канализацию 21, а фильтрат упаривается в вакуум-выпарном аппарате 22 до уд. веса 1,29.

В упаренный раствор задают в сборнике 23 из сборника 24 концентрированную соляную кислоту в количестве 10—15% и раствор направляют в кристаллизатор 25, в котором в течение трех суток при 0° выкристаллизовывается хлоргидрат глутаминовой кислоты.

Кристаллы хлоргидрата отделяют от маточного раствора на фильтре 26. Фильтрат собирают в сборнике 27. Из этого фильтрата можно извлечь содержащиеся в нем ценные аминокислоты, общее количество которых в пересчете на азот составляет 0,3—0,5%. Затем кристаллы хлоргидрата подсушивают в сушилке 28, после чего в сборнике 29 их растворяют в дистиллированной воде, подаваемой из сборника 30, в количестве, обеспечивающем полное растворение хлоргидрата.

Полученный раствор осветляют в сборнике 31 активированным углем, поступающим из сборника 32 в количестве 2—3% к объему осветляемого раствора. Осветление ведут при нормальной температуре в течение 1 ч. Отработавший активированный уголь отделяют от раствора на фильтре и удаляют, сбрасывают в канализацию 34, а фильтрат нейтрализуют в сборнике 35 до рН 3,2 (изоэлектрическая точка глутаминовой кислоты) 5н раствором соды (Na_2CO_3), подаваемым из сборника 36, и оставляют в кристаллизаторе 37 при 0° в течение 24—36 ч. При этом выкристаллизовывается свободная глутаминовая кислота, которую отделяют от маточного раствора на фильтре 38. Маточный раствор под названием маточный щелок II, содержащий поваренную соль, собирают в сборнике 39, а затем используют для извлечения указанной соли.

Отделенные от маточного раствора кристаллы глутаминовой кислоты растворяют в сборнике 40 подогретой до 70° дистиллированной водой, подаваемой из сборника 41 в трехкратном размере. При этом происходит растворение оставшейся соляной кислоты и частичное растворение глутаминовой кислоты.

После получасового перемешивания смесь кристаллизуют в кристаллизаторе 42 при температуре 0° в течение 3—5 ч и на фильтре 43 отфильтровывают кристаллы чистой глутаминовой кислоты. Последние в сушилке 44 высушивают, расфа-

совывают в герметическую тару 45 и отправляют на склад.

Кроме общих недостатков, свойственных химическим схемам, о которых будет сказано ниже, переработка барды с целью получения глутаминовой кислоты, на наш взгляд, нерентабельна (особенно по химической схеме) из-за низкого качества этого сырья для данного производства, так как надо полагать, значительная часть глутаминовой кислоты поедается культурами спиртового брожения. Этим, видимо, и объясняется то, что в настоящее время выработка глутаминовой кислоты на опытной установке Лохвицкого спирткомбината — прекращена. Чтобы получить более полное представление о так называемых химических схемах получения глутаминовой кислоты, рассмотрим еще схему [100] американского завода в Сэн-Джауси (рис. 8), где применяется щелочной гидролиз, и завода фирмы «Diamalt» (ФРГ) (рис. 9), где осуществляется комбинированная схема с применением щелочного и кислотного гидролиза.

Поступающий в железнодорожных или автомобильных цистернах сгущенный на сепарационном заводе щелок [100] сливают в приемные резервуары 1, из которых его подают в сборник на весах 2, а затем на вакуум-фильтр 3 с намывным слоем вспомогательного фильтрующего материала из сборника 4. Взвешенные частицы сбрасывают в канализацию 5. Полученный фильтрат тщательно перемешивается в стальном гидролизере 6 с 50%-ным раствором едкого натра, который готовят в сборнике 7. Из сборника 8 в гидролизер поступает пар. После окончания гидролиза жидкость охлаждается в теплообменнике 9, а затем в сборнике 10 подкисляется соляной кислотой, которая подается из сборника 11. Поддержание необходимого pH раствора обеспечивается автоматическим pH-метром. Нейтрализованный раствор сгущается в однокорпусном выпарном аппарате 12; все части этого аппарата, соприкасающиеся с жидкостью и соковым паром до конденсатора смешения, покрывают резиновым слоем; поверхность нагрева и циркуляционный насос изготавливается из нержавеющей стали. В результате концентрации раствора в нем выкристаллизовывается смесь хлористого натрия и хлористого калия, содержащая 30% K_2O . Смесь этих солей отделяют на быстроходной центрифуге 13 и направляют в сборник 14, откуда после растворения направляют для получения неорганических побочных продуктов.

После удаления неорганических солей к фугату в сборнике 15 добавляется соляная кислота с точностью до pH 3,2 — изоэлектрической точки глутаминовой кислоты; контроль обеспечивается автоматическим pH-метром.

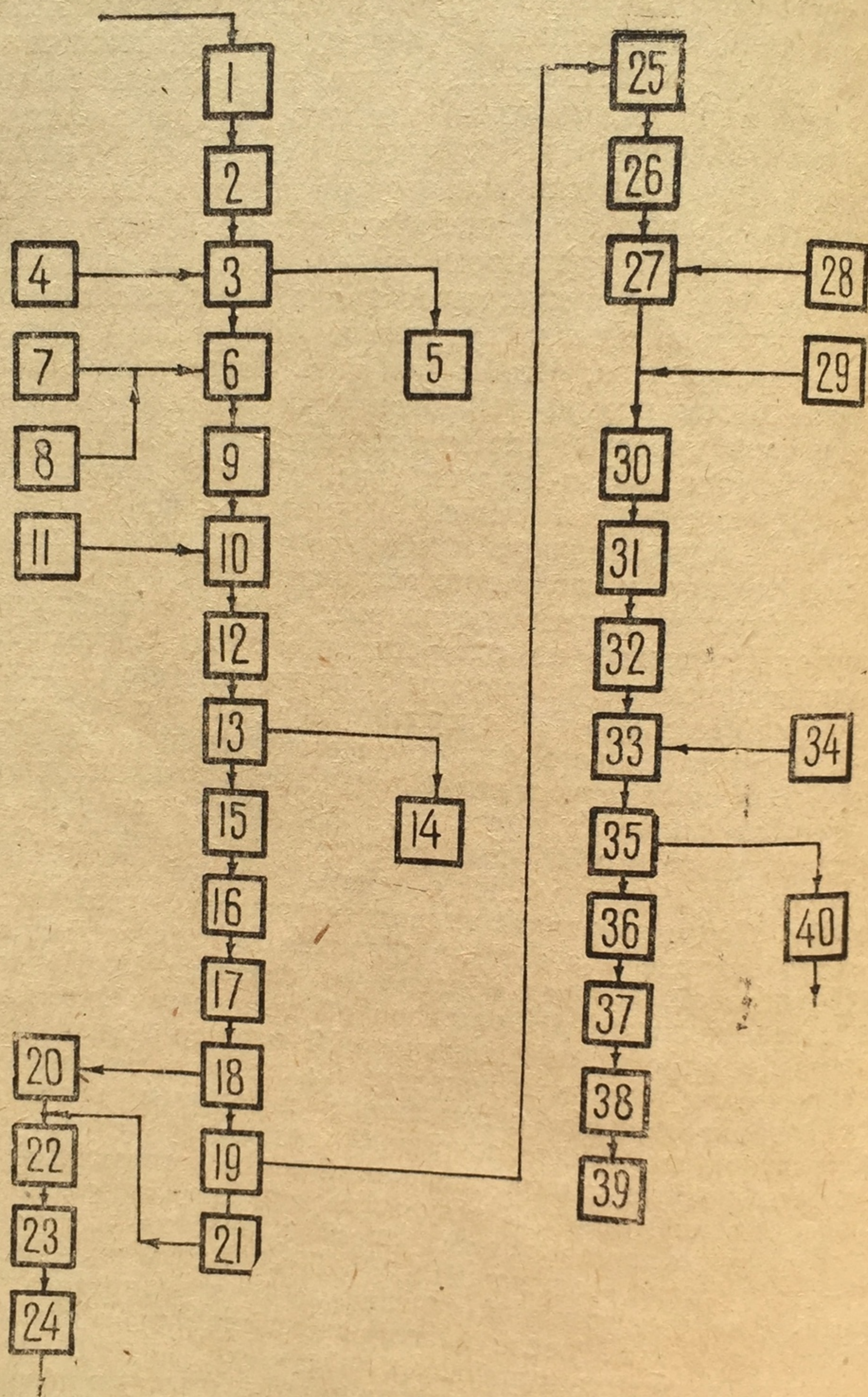


Рис. 8. Схема производства моносодийглютамата из стеффеновского щелока на заводе Сен-Джауси (США).

Кислый раствор охлажден
его направляется в кристаллизатор
5-8 суток выкристаллизовывается
лота. Отделение кристаллов
центрифуге 19 после предвари-
ческой массы в отстойник Д
на направляется в сборник
том от центрифуг, собираемый
через фильтр 22. Взвешенный
ляется в сборник 24, откуда
таина и других побочных продук-

Кристаллы сырой глютами-
выгружаются в сборник 25, за-
тываются водой и перекачива-
ки сырой глютаминовой кисло-
растворяющуюся в воде моно-
ляют едкий натр, 50%-ный рас-
лика 28; активированный уголь
вспомогательным материалом
говится в сборнике 29. Получен-
фильтр 30, фильтрат-сироп на-
стущается в вакуум-аппарате 3
ляется в кристаллизаторы сис-
ние установленной температур-
чивается регулятором tempera-
рий глютамата отделяют на
сушилке 36, просеивают через
керы 38, откуда готовый про-
и упаковку 39. Фугат из цент-
откуда его возвращают в основн-

Преимущество этой схемы
ые тепловые процессы (гидро-
ионный щелок после известк-
имет высокую рН, что способ-
нюю расхода NaOH на гидроли-
енные предостережения от
ных значениях рН-среды в пре-
времени — рацемизации в ше-
таминной I(-)-кислоты [92,
33], свидетельствующие о том,
той кислоты и переход ее

28
29
Кислый раствор охлаждается в холодильнике 16, после чего направляется в кристаллизаторы 17, в которых в течение 5—8 суток выкристаллизовывается сырая глутаминовая кислота. Отделение кристаллов производится на быстроходной центрифуге 19 после предварительного сгущения кристаллической массы в отстойнике Дорра 18. Декантат из отстойника направляется в сборник 20, а из сборника вместе с фугатом от центрифуг, собираемым в сборнике 21, пропускается через фильтр 22. Взвешенный на весах 23 фильтрат направляется в сборник 24, откуда он поступает на извлечение бетаина и других побочных продуктов.

34
40
Кристаллы сырой глутаминовой кислоты из центрифуги выгружаются в сборник 25, затем в сборнике 26 они обрабатываются водой и перекачиваются в сборник 27. Для очистки сырой глутаминовой кислоты и перевода ее в хорошо растворяющуюся в воде моноватриевую соль к ней добавляют едкий натр, 50%-ный раствор которого подают из сборника 28; активированный уголь, суспендированный вместе со вспомогательным материалом для лучшей фильтрации, готовится в сборнике 29. Полученную смесь фильтруют через фильтр 30, фильтрат-сироп направляют в сборник 31. Сироп сгущается в вакуум-аппарате 32, и полученная масса направляется в кристаллизаторы системы Лафейля 33; поддержание установленной температуры в кристаллизаторах обеспечивается регулятором температуры 34. Кристаллы мононатрийглутамината отделяют на центрифуге 35, высушивают в сушилке 36, просеивают через сито 37 и направляют в бункеры 38, откуда готовый продукт поступает на расфасовку и упаковку 39. Фугат из центрифуги поступает в сборник 40, откуда его возвращают в основной процесс.

Преимущество этой схемы заключается в том, что основные тепловые процессы (гидролиз, выпарка и т. д.) проводятся в щелочной, не опасной для аппаратуры, среде. Сепарационный щелок после известковой или бариевой сепараций имеет высокую рН, что способствует в дальнейшем сокращению расхода NaOH на гидролиз. Однако известны многочисленные предостережения от возможности — при определенных значениях рН-среды в щелочной области, температуры и времени — рацемизации и преимущественного образования токсической $l(-)$ -кислоты [92, 100], или конверсии в пироглутаминовую кислоту и т. д. Кроме того, имеются данные [82, 83], свидетельствующие о том, что гидролиз пироглутаминовой кислоты и переход ее в глутаминовую — обратимый,

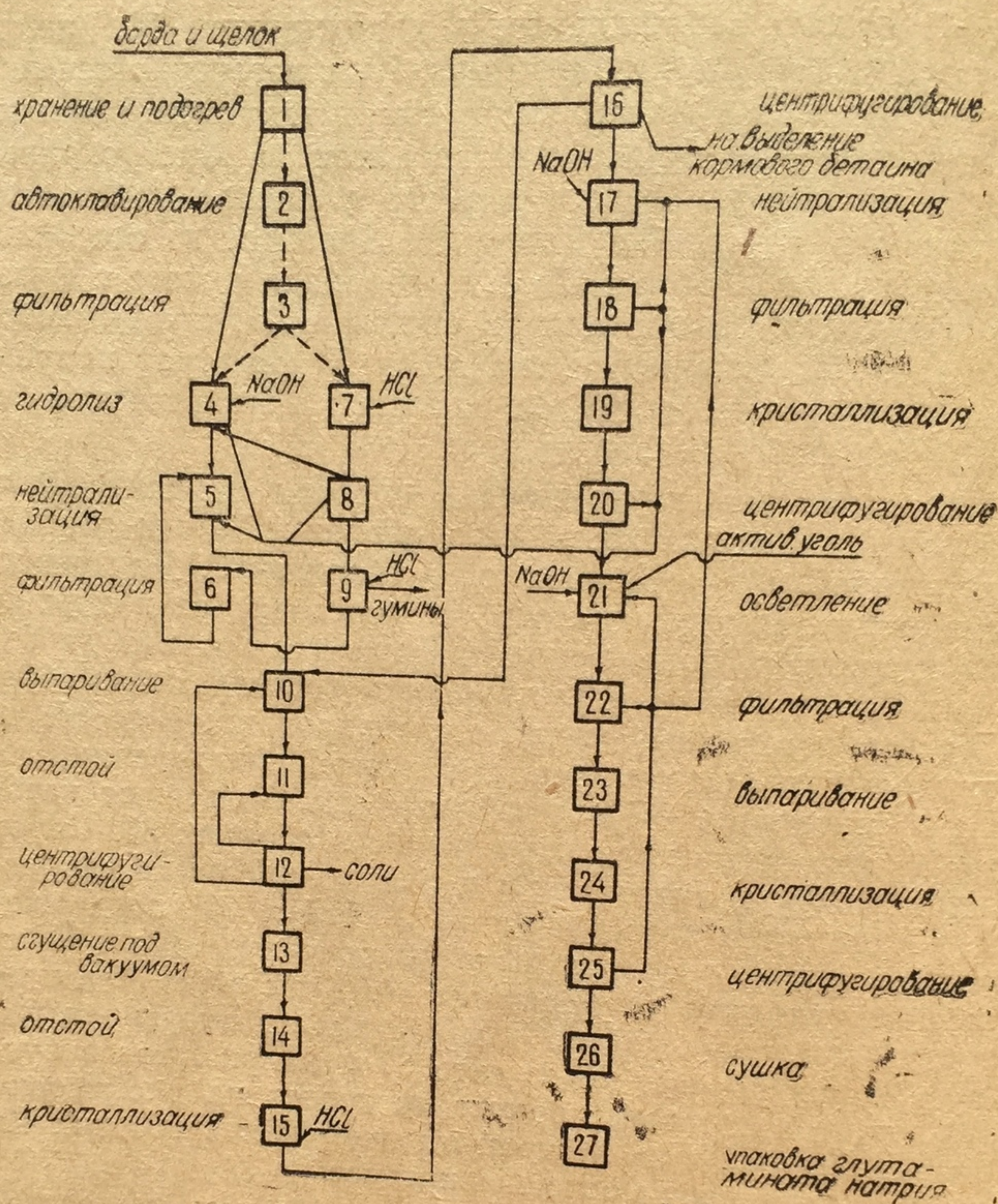


Рис. 9. Принципиальная технологическая схема производства мононатрийглютамата из паточной барды и сепарационного щелока на заводе фирмы «Diamalt» (ФРГ).

равновесный процесс, идет неполностью, особенно при высоких рН, что в несколько раз снижает выход глютаминовой кислоты и в конечном итоге при этом значительно усложняются условия проведения технологического процесса (например при систематическом возвращении богатых пироглутаминовой кислотой маточников от кристаллизации на стадию гидролиза).

По схеме фирмы «Diamalt» (ФРГ), описанной А. Л. Малченко и А. З. Яковенко [92], сепарационный щелок соответствующих заводов подвергается обработке CO_2 (декальцина-

ции) и упаривается до 70%-ного содержания сухих веществ. Упаривание щелока производится на пятикорпусной выпарной установке с принудительной циркуляцией. Сепарационный щелок подается на пятый корпус, работающий под вакуумом (при 65°); сгущенный щелок отбирается из первого корпуса, работающего под давлением (при 112°). При этом, как утверждают, потери глутаминовой кислоты — минимальны.

Сгущенный до 70% сухого вещества щелок или барда хранятся в металлических цистернах 1 (рис. 9), емкостью не меньше суточной потребности производства. При хранении происходит кристаллизация ~~минеральных~~ солей и некоторая самопроизвольная очистка сырья от посторонних, ненужных примесей. Цистерны оборудованы [92] змеевиками, выносными подогревателями и циркуляционными насосами. В случае переработки паточной барды последняя подвергается предварительной очистке в автоклаве 2 и на фильтре 3.

Сгущенный щелок из цистерны 1 подается двумя потоками в реакторы: 4 — для щелочного гидролиза едким натром и в 7 — для кислотного гидролиза соляной кислотой. Щелочной гидролиз проводится при 95° и рН 11,5—12 примерно 3—3,5 ч, а кислотный — при 110° и рН 0,5, в течение 10—12 ч; соотношение потоков сырья на щелочной и кислотный способы гидролиза соответственно 1 : 2,5.

Гидролизаты поступают в нейтрализаторы 5 и 8, где устанавливается рН 6 путем смешения щелочных и кислотных гидролизатов. Выделившиеся гуминовые вещества выводятся из производства и используются в сельском хозяйстве.

Фильтрат после нейтрализации направляется на предварительное сгущение при 45—50° на однокорпусном выпарном вакуум-аппарате 10. Упаренный фильтрат подается в отстойники 11 и поступает в центрифугу 12 — для отделения от солей, в основном NaCl (78,39%), KCl (15,8%), азотистых веществ — 2,5% и других примесей.

Кристаллы солей перед выгрузкой из центрифуги промываются водой, промой (оттек) возвращаются на вакуум-выпарку гидролизата. Соли растворяются и сбрасываются в сточные воды.

Фильтрат после отделения солей подается на вакуум-выпарку 13 для окончательного сгущения, затем — в отстойник 14 и охлаждается. В кристаллизаторе 15 при рН 3,2 и температуре 10—12° выделяются кристаллы глутаминовой кислоты. К кристаллизаторам подается хладореагент от специальной холодильной установки.

Кристаллы глутаминовой кислоты отделяются от маточного раствора на центрифуге 16 и поступают в нейтрализа-

тор 17, где обрабатываются для растворения 30%-ным раствором едкого натра при $pH \approx 4,5$. Оттек с центрифуги 16 поступает на выделение кормового бетаина.

Раствор фильтруется на фильтрах 18 и pH его доводится до 3,2; здесь происходит кристаллизация глутаминовой кислоты. Кристаллизаторы снабжены датчиками щелочи и соляной кислоты для регулирования pH раствора. Кристаллы глутаминовой кислоты отделяются на центрифуге 20. Полученная на этой стадии сырая или техническая глутаминовая кислота (содержание чистого продукта до 72%) при необходимости может быть перекристаллизована и очищена. Для получения глутамината натрия кислоту растворяют в воде и обрабатывают едким натрием при pH 6,9 и активированным углем в реакторе 21. Полученный раствор пропускают через фильтр 22, сгущают в вакуум-аппаратах 23 при температуре не выше 60° до 33° по Ве.

Кристаллизация глутамината натрия производится в кристаллизаторах 24.

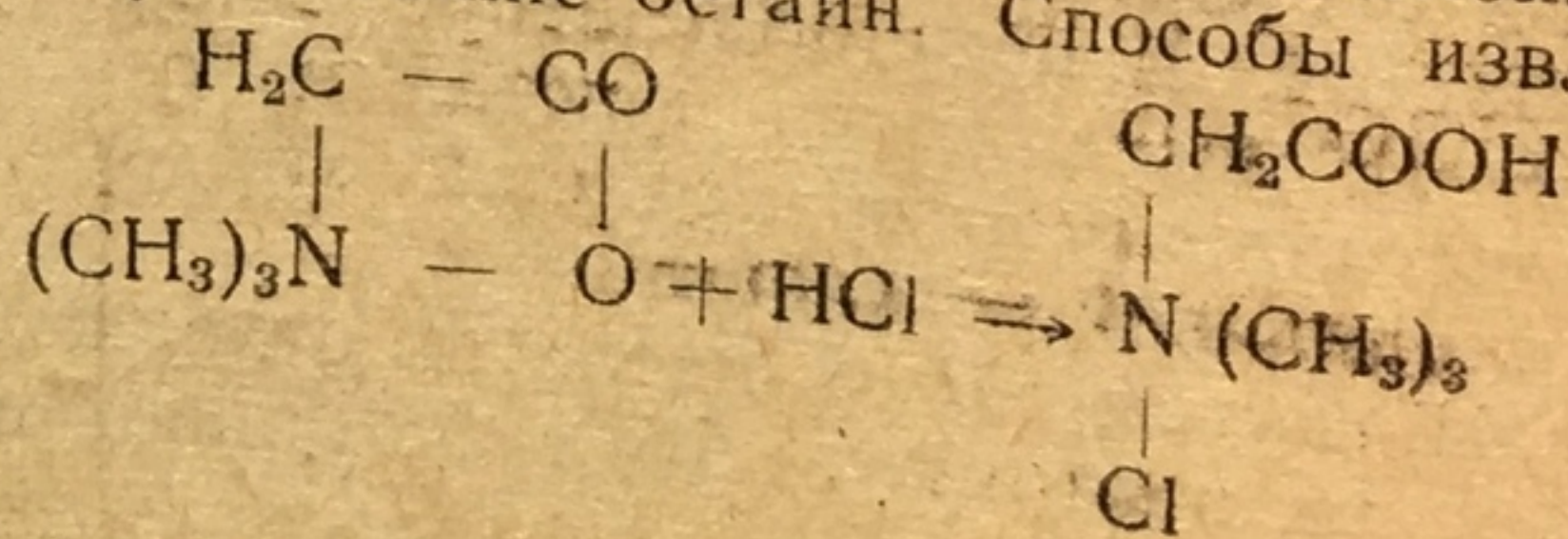
Полученные кристаллы отделяются на горизонтальных центрифугах 25, с автоматической выгрузкой, сушатся под вакуумом при температуре не выше 60° в сушильных шкафах 26, снабженных водяной «рубашкой», затем глутаминат натрия поступает на расфасовку и упаковку 27. Степень чистоты — 96%, влажность — 0,5%. Полный цикл производства, как указывается, длится около 12 суток. Для перекачки агрессивных растворов пользуются монжусами; аппаратура имеет защитную резиновую или графитовую облицовку, часть аппаратуры изготовлена из кислотоустойчивой стали.

Как отмечают авторы [92], все процессы, за исключением выпаривания, являются периодическими, что снижает производительность аппаратуры.

На наш взгляд, эта схема, по сравнению с описанными здесь выше, является наиболее продуманной.

6. ПОЛУЧЕНИЕ БЕТАИНА И ЕГО ХЛОРИДА ИЗ СЕПАРАЦИОННОГО ЩЕЛОКА И ПАТОЧНО-СПИРТОВОЙ БАРДЫ

Как видно из рассмотрения вышеизложенных схем, на определенной стадии технологического процесса получения глутаминовой кислоты из сепарационного щелока и барды может быть получен также бетаин. Способы извлечения бе-



...на основаны на пл...
...ной соли в концент...
Наиболее полное...
...бетаина...
...стадии осуществления...
...новой кислоты из сер...

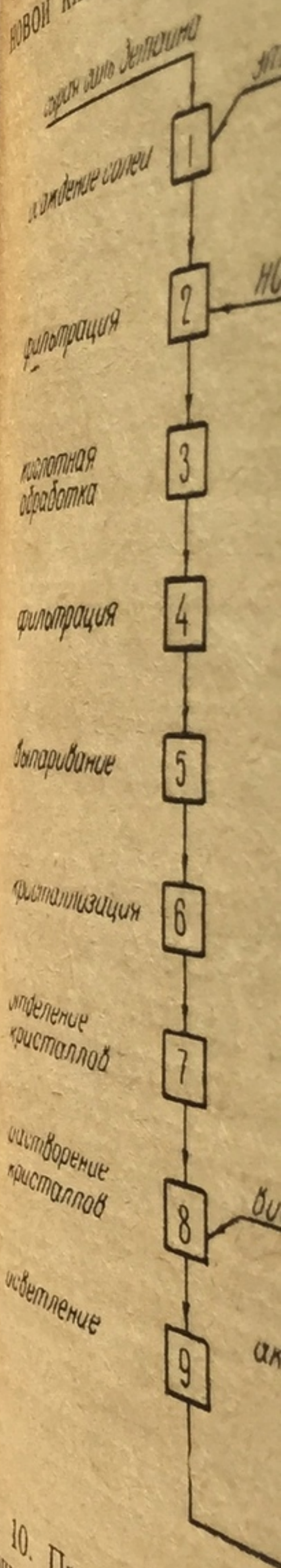


рис. 10. Принципиальная технологическая схема получения бетаина на опытно-промышленном заводе

...барды, можно...
...работы опытно...
...завода...
...видно из рис...
...вакуум-аппар...
...кашицы...
...аппарате...
...в аппарате...
...бетаина, кото...

таина основаны на плохой растворимости его хлористоводородной соли в концентрированной соляной кислоте:

Наиболее полное представление о возможных способах получения бетаина или его хлоргидрата, на определенной стадии осуществления химической схемы получения глутаминовой кислоты из сепарационного щелока или паточно-спир-

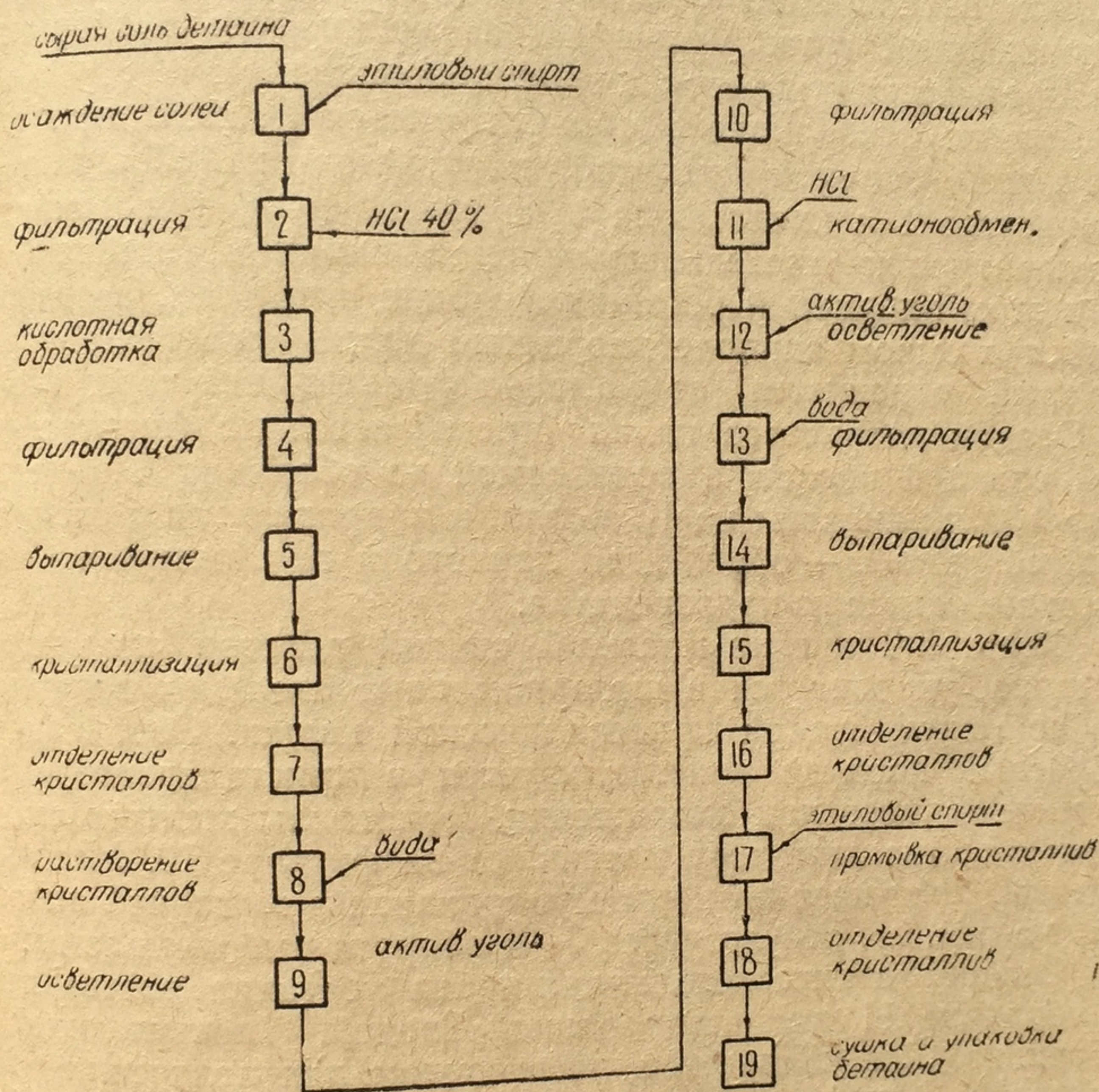


Рис. 10. Принципиальная технологическая схема получения ацидола из паточной барды на опытной установке Лохвицкого спирткомбината (УССР).

товой барды, можно получить из описанной выше (рис. 7) схемы работы опытной установки Лохвицкого паточно-спиртового завода.

Как видно из рис. 7, после предварительной очистки и упарки в вакуум-аппарате 13, сгущенный до густой кристаллической кашицы гидролизат барды ставится на кристаллизацию в аппарате 14 на 24 ч. При этом выделяется хлорид бетаина, который отфильтровывается на фильтре 15

или технический ацидол (ацидин — по Малченко) поступает в сборник 16 (на схеме рис. 7) или в сборник 1 (на схеме рис. 10) для дальнейшей переработки на самостоятельной линии технологического потока.

Хлоргидрат бетаина в сборнике 1 смешивается (в отношении 1:0,2) с крепким этиловым спиртом (95,5—96,2°), подаваемым из сборника 2. Смесь пропускается через фильтр 3. Загрязненный гуминами фильтрат собирается в сборнике 4 и направляется для отгонки спирта на завод.

Ацидол в сборнике 5 обрабатывается концентрированной (40%-ной) соляной кислотой, подаваемой из сборника 6 в количестве 1 л кислоты на 1 кг сырой соли, при комнатной температуре и тщательном перемешивании в течение 0,5 ч. При этом хлористый бетаин переходит в раствор, а содержащийся в сыром ацидоле хлористый калий остается в осадке, который отделяется от раствора фильтрацией через фильтр 7. Осадок хлористого калия промывается на фильтре 40%-ной соляной кислотой, подаваемой из сборника 6 в количестве 100 мл кислоты на 1 кг соли, и направляется в специальный сборник 6 — общий для данного и глутаминового потока, и выводится из производства.

Фильтрат, так называемый чистый раствор хлоргидрата бетаина, упаривается в выпарном аппарате (под вакуумом) до состояния густой кристаллической каши. Этот кашицеобразный продукт кристаллизуется в кристаллизаторе 9 в течение 8 часов при охлаждении. Кристаллы желтого сырого ацидола отделяются от маточника на фильтре 10. Маточный раствор поступает на первое упаривание в выпарной аппарат (13 на рис. 7), откуда через 3—4 оборота выбрасывается.

Осадок технического хлоргидрата бетаина растворяется в сборнике 11 дистиллированной водой, поступающей из сборника 12 в количестве, достаточном для получения ≈25% раствора ацидола. Полученный раствор осветляется в сборнике 13 активированным углем, который подают из сборника 14, в количестве 3% к объему осветленного раствора. Осветление ведут при нормальной температуре в течение одного часа. Активированный уголь отфильтровывается на фильтре 15 и выбрасывается в канализацию 16, а фильтрат направляется на ионообменную колонку 17 с сульфоглемом (слабым катионитом), который подают из сборника 18. В колонке раствор ацидола освобождается от тяжелых металлов. После фильтрации раствора через сульфоголь последний промывают дистиллированной водой, поступающей из сборника 19, до нейтральной (по метилоранжу) реакции промывной воды, а затем регенерируют нормальным раствором соляной кисло-

ты, который подают из сборника 20. Регенерат удаляют в канализацию 21.

Раствор ацидола после ионообменной колонки вместе с промывными водами осветляют в сборнике 22 активированным углем, подаваемым из сборника 23 из расчета 5 г угля на 1 л осветляемого раствора. Осветление ведут при нормальной температуре в течение 1 ч, после чего суспензию пропускают через фильтр 24. Осадок угля после промывки дистиллированной водой, поступающей из сборника 25, выбрасывают в канализацию 26, а осветленный раствор ацидола упаривают в выпарном аппарате 27 до состояния густой кристаллической каши. Последнюю охлаждают и кристаллизуют в течение 8 ч в кристаллизаторе 28, а затем пропускают через фильтр 29. Фильтрат под названием маточный раствор II направляют на первое упаривание (13—на рис. 7), а осадок чистого влажного ацидола промывают в сборнике 30 крепким этиловым спиртом, поступающим из сборника 31; затем его пропускают через фильтр 32 и направляют в сушилку 34, где высушивают (под вакуумом) при температуре не выше 80°. Количество спирта для промывки ацидола берут из расчета 1:0,45. Фильтрат после фильтра 32 собирают в сборнике 33, откуда его направляют на завод для отгонки чистого спирта.

Ацидол после высушивания направляют на упаковку в

Таблица 5

Расход сырья и вспомогательных материалов при получении ацидола химическим методом

Наименование сырья и вспомогательных материалов	Расход в килограммах	
	на 1 кг ацидола	на 0,7 кг глутаминовой кислоты
Барда (упаренная, 75% сухих веществ, 4,5% азота)	22	33
Сухих веществ барды	17,2	25
HCl в пересчете на 100%	15,23	2
Na ₂ CO ₃ безводная, х. ч.	—	1,93
Активированный уголь	4,11	2
Спирт-ректификат (100%)	2,4	—
Отходы производства в килограммах	8—12	—
Калий хлористый	0,4	—
Спирт-ректификат	—	—
Влажный активированный уголь и гуминовые вещества	8,1	4,1
Всего HCl в пересчете на 100%	3	9,8

стеклянную с притертыми пробками или иную герметическую тару 35 и отправляют на склад.

Хлоргидрат бетаина, полученный таким сложным путем, содержит до 0,5% зольных веществ.

Бетаин, кристаллизующийся с одной молекулой воды, может быть получен из хлоргидрата нейтрализацией его раствора и экстракцией горячим спиртом. Данные А. Л. Малченко и лаборатории завода [128, 129] о расходах вспомогательных материалов для получения 1 кг ацидола по химической схеме приведены в табл. 5.

Как видно из изложенного, схема очистки и получения чистого хлоргидрата бетаина является довольно сложной и требует значительного расхода материалов. Самым главным недостатком описанного унифицированного метода получения хлоргидрата бетаина по химической схеме является то, что все процессы от начала до конца проводятся в солянокислой, весьма агрессивной среде.

Кислотостойкость, особенно выпарных аппаратов, должна быть очень высокой. За рубежом на вышеуказанных заводах основную часть бетаина не выделяют в чистом виде, а бетаиновые оттеки производства глутаминовой кислоты используются для корма птиц и животных [92]. Для этого эти оттеки нейтрализуют известковым молоком, смешивают, например с жомом, просушивают и гранулируют. В США такой кормовой продукт [92] служит заменителем холина в кормах и выпускается под маркой «Liquide MC-47».

Вместе с тем получение из сепарационного щелока и барды наряду с глутаминовой кислотой и бетаина способствует лучшему использованию сырья, снижает себестоимость продуктов и создает благоприятные условия для развития глутаминового производства. В отличие от азота глутаминовой кислоты азот бетаина не усваивается микроорганизмами брожения [43] и накапливается в барде паточно-спиртовых заводов. Поэтому для получения бетаина барда может быть использована даже с большим успехом, чем для получения глутаминовой кислоты.

7. ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО УЛУЧШЕНИЮ ХИМИЧЕСКИХ СХЕМ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ, БЕТАИНА И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Многочисленные патенты последних десятилетий представляют собой описание в основном тех же вышеуказанных химических схем лишь с некоторыми изменениями в части употребления кислот, их концентраций, условий и методов кислотного или щелочного гидролиза, вида сырья, методов

предварительной очистки и подготовки сырья, очистки конечных продуктов и т. п.

Патенты [101—123], описывающие методы и варианты методов гидролиза, способы и усовершенствование способов выделения глутаминовой кислоты, глутамината натрия, бетаина, их хлоргидратов и т. д. из стеффеновского щелока или обессахаренной другим путем мелассы, глютена и других видов сырья, предлагают:

1) из гидролизатов удалять в виде нерастворимых солей ионы кальция [102], так как они, как полагают, мешают кристаллизации глутаминовой кислоты [101];

2) выделять глутаминовую кислоту в виде эфиров, затем фракционировать, дистиллировать и получать свободную глутаминовую кислоту из ее солей и эфиров путем их разложения одним из известных методов [103];

3) обрабатывать обессахаренную каким-либо способом мелассу или сепарационный щелок серной кислотой, затем из предварительно гидролизованного и сгущенного щелока [105] получать глутаммат кальция, а уже из него получать глутаминат натрия;

4) щелок после обессахаривания мелассы по способу кальциевой сепарации обработать серной кислотой до pH 2—2,9 (не допуская гидролиза) — для осаждения сульфатов, которые отфильтровываются, после этого добавить соляной кислоты до pH 0,2—1 и охладить до 0—35° — для кристаллизации хлористого бетаина, отфуговать его и провести гидролиз раствора; затем раствор разделить на две фракции и одну фракцию обработать щелочью стеффеновской сепарации до pH 4—6, отделить осадок, сгустить до $\approx 325—429$ сп; выкристаллизовавшиеся соли вновь отделить, затем щелочную фракцию обработать кислой фракцией до pH 3,2 и выкристаллизовать глутаминовую кислоту: выход — 85—95% [106];

5) щелок после процесса Стеффена сгустить до уд. веса 1,2—1,5 и нейтрализовать HCl до pH < 1; хлористый бетаин и неорганические соли отделить на центрифуге, первый промыть 10%-ным раствором соляной кислоты, 10—20%-ным раствором ацетона; из жидкой фазы извлечь глутаминовую кислоту [90—95%] при ее изоэлектрической точке после предварительного 4-часового гидролиза соляной кислотой при 100—125°, или щелочью при 85° в течение 2 ч и сгущения до выпадения солей (их удалить из концентрата при 40—60°) [107];

6) для обесцвечивания на окрашенные щелочные, нейтральные или слабокислые растворы, например глутамината натрия, действовать $ZnCl_2$, основным углекислым цинком или

другими основными цинковыми соединениями, затем осадок последних выделить и после обработки вновь использовать. При этом, как указывается, обесцвечивание достигает 80% [108];

7) извлекать бетаин из жидкости, остающейся после переработки свекловичной мелассы, путем насыщения жидкости хлоридом, более растворимым в воде, чем хлористый калий. Выделившиеся твердые вещества рекомендуется отделять от жидкости, добавлять к ней минеральную кислоту в количестве, достаточном для осаждения бетаина в виде хлоргидрата, и извлекать последнюю [110];

8) для увеличения выхода глутаминовой кислоты отбросы стеффеновского щелока, подвергнутые щелочному гидролизу 50%-ным водным NaOH или Ba(OH)₂, обработать, после нагревания до 88° и доведения pH до 9—11, концентрированной соляной кислотой или углекислотой, сгустить и обработать растворимой в воде солью бария для осаждения неорганических примесей. Затем весь избыток бария осадить в виде карбоната, добавляя соду; фильтрат после отделения бария вновь обрабатывать HCl до pH 5 и сгустить при 80° до 375 сп. Выпавшие при этом хлориды калия и натрия удалить; фильтрат обработать концентрированной соляной кислотой до pH 3,2 и оставить на 5 дней для выкристаллизовывания около 80% глутаминовой кислоты; фильтрат после отделения глутаминовой кислоты обработать серной кислотой до pH 4,5, сгустить при 80°. Выпавшие при этом сернокислые соли калия и натрия отделить, фильтрат вновь подкислить серной кислотой до pH 3,2 и оставить на 5 суток при комнатной температуре для кристаллизации глутаминовой кислоты; выход достигает 82% [109].

Одним из вариантов патента США [105] предлагается: стеффеновский щелок с pH 9,5—10,5 подвергнуть частичному щелочному гидролизу при повышающейся температуре в течение 24 ч, затем: а) концентрировать щелок до 55—80% сухих веществ и выделить выпавшую при этом глутаминовую кислоту, б) подвергать щелок гидролизу при температуре 55—95° в течение 24—120 ч, гидролизат выпаривать до содержания 55—80% сухих веществ, нейтрализовать и обработать метанолом для осаждения глутамината кальция, который отделяется от концентрата. Глутаминат кальция растворяют и после удаления кальция извлекают глутаминовую кислоту.

По двум следующим вариантам щелочной гидролиз концентрата при той же температуре проводят в течение 24—28 ч, сгущение — под вакуумом при 50—70° до концентрации 65—75% сухих веществ, затем сатурацию для осаждения

углекислого кальция; рН доводят до 4,5—5,5 и после отделения солей — до 2,5—3,5. Далее — кристаллизация, извлечение глутаминовой кислоты, или доведение реакции среды гидролизованного, сгущенного до содержания 65—75% сухих веществ концентрата до рН 9—9,5, обработка метанолом для выделения глутамината кальция, удаление последнего обработкой CO_2 и при рН 2,5—3,5 — извлечение глутаминовой кислоты путем кристаллизации [111].

Последний вариант с выделением глутаминовой кислоты при обработке метанолом особенно интересен в тех случаях, когда обессахаривание мелассы производится по методу Сольвенте (метанол-бензоловая сепарация). По этой схеме работает завод в Италии, построенный в 1956 г., где наряду с сахаром получают чистую глутаминовую кислоту [104].

Ф. А. Хоглан и другие [112] предлагают щелочной гидролиз сгущенного до Б 60—65% стеффеновского щелока проводить гидратом окиси бария или окисью бария в присутствии H_2O , добавляемой для однородности смеси, в течение 2—2,5 ч при температуре 85—95°; нейтрализовать гидролизат до рН 6—10, например HCl ; для полного осаждения глутамината бария к раствору добавить от 2 до 10 ч. основания на 1 ч. щелока. В осадок должны выпасть 95% глутаминовой кислоты и около 25% органических примесей исходного щелока. После осаждения карбоната бария раствор нейтрализовать соляной или серной кислотой до рН 4,5—7,5 и сгустить до 30—50% первоначального веса щелока, отделить неорганические соли и довести рН до 2,5—4 (3,2—3,6), после чего можно получить или чистую глутаминовую кислоту в ее изоэлектрической точке, или ее хлоргидрат [112].

Рядом патентов США предлагается подвергать гидролизу жидкий бариевый щелок в течение 15—20 ч при снижающейся температуре до 30—40°. Гидролизат сгустить до Вх 40—80% и глутаминовую кислоту, полученную путем гидролиза пирролидонкарбоновой кислоты, выделить, например, предварительно осадив глутаминат бария метанолом; последний растворить в H_2O и, удалив барий в виде нерастворимой соли, при рН 4,5—5,5 извлечь глутаминовую кислоту [113].

Концентрированный фильтрат Стеффена предлагается [114] гидролизовать гидроокисью бария, удалить барий в виде углекислого бария при рН 7—10, предварительно обработав углекислотой, затем довести рН до 4,5—5,5, сгустить до 60—90% первоначального веса фильтрата и после удаления нерастворимых солей снизить рН до 2,8—3,5, кристаллизовать глутаминовую кислоту. К раствору добавить метанол в

количестве 1—3 ч. на 1 ч. раствора и после удаления выделившихся солей раствор пропустить через задерживающий кислоту катионит в Н-цикле, затем глутаминовую кислоту извлекать из адсорбента и выкристаллизовывать при pH 2,5—4.

Следующий патент в отличие от описанного предусматривает обработку маточника (с pH 4,5—5,5) метанолом при pH от 1 до 3,5 и рекомендует пропускать через катионообменник для удаления неорганических компонентов, а из очищенного таким образом раствора с pH 2,5—4 — кристаллизовать глутаминовую кислоту [115].

Для более полного удаления солей кальция из сгущенного стеффеновского щелока предлагают [101, 116] обрабатывать его карбонатом натрия или фосфорнокислой солью щелочного металла при реакции выше pH 8,5. Отделив осадок карбоната или фосфата кальция, фильтрат подвергают щелочному гидролизу с гидратом окиси натрия; к гидролизату добавляется фильтрат после выделения сырой глутаминовой кислоты в последующей стадии производства; смесь сгущается, выпавшие при этом неорганические соли удаляются и при изoeлектрической точке выделяется глутаминовая кислота. Кристаллы сырой глутаминовой кислоты растворяются в таком количестве гидрата окиси натрия, при котором pH раствора будет доведен до 5,8; обесцветив раствор активированным углем, выделяют при изoeлектрической точке глутаминовую кислоту. Маточник возвращают в производство, а кристаллы кислоты при pH 5—8 растворяют в едком натре и извлекают моносодийглутаминат [101, 116].

В других патентах [111—123] также предлагаются различные приемы кислотного или щелочного гидролиза отбросов стеффеновского или бариевого, или стронциевого щелока с применением серной кислоты, соляной кислоты, едкого барита, окиси бария, гидрата окиси натрия и т. д., способы очистки гидролизатов и выделения L-глутаминовой кислоты, бетаина, их хлоргидратов, глутамината натрия; описываются методы и условия автогидролиза щелочных концентратов, способы очистки, обесцвечивания и увеличения выходов конечных продуктов и т. д. Изучение содержания приведенных здесь и других патентов показывает, что существенных, принципиальных отличий между ними нет.

Вместе с тем напрашивается весьма важный вывод о том, что в методах химической переработки все большее значение начинает приобретать щелочной гидролиз и постепенный отказ от кислотного гидролиза, особенно — от растворов весьма агрессивной при высоких температурах соляной кислоты.

Изучение условий взаимных переходов пироглутаминовой

кислоты, глутамина — в глутаминовую кислоту и обратно, а, также условий рацемизации и приемов, предотвращающих ее [82, 83], предусматривает выработку таких технологических схем, при которых с наименьшими затратами, без применения сильноагрессивных кислот, можно было бы добиться большего эффекта извлечения глутаминовой кислоты из продуктов свеклосахарного производства, приобретающих, как уже указывалось, все большее значение как сырье для получения глутаминовой кислоты, глутамината натрия и других ценных веществ.

Особого внимания в качестве исходного сырья для получения глутаминовой кислоты и бетаина заслуживает, конечно, паточно-спиртовая барда, являющаяся обременительным отходом спиртовых заводов и содержащая все ценные вещества мелассы, кроме сахара. В нашей стране барда пока не утилизируется. М. З. Хелемский [124], посетивший г. Дессау (ГДР), отмечает, что там действует комбинат по комплексной переработке мелассы с получением спирта, CO_2 и других продуктов. Паточно-спиртовая барда утилизируется и из нее получают кормовые дрожжи, бардяной уголь, синильную кислоту, сажу, газы (идущие на обогрев печей), смолу и др. Недавно организовано получение хлоргидрата бетаина и разрабатывается технологическая схема получения глутаминовой кислоты. За год комбинат перерабатывает 125—130 тыс. т мелассы и выпускает продукции на 61 млн марок.

Штейнметцер [125] патентует способ получения хлоргидрата бетаина, дрожжей, глутаминовой кислоты и органических кислот из паточной барды. Способ — химический, кислотный гидролиз в автоклаве при 8—10 ат, 1 ч. Выделяемые из автоклава при спуске давления пары содержат муравьиную и уксусную кислоты, при дальнейшей переработке выделяется хлористоводородная соль бетаина, а затем в изоэлектрической точке — глутаминовая кислота, а остальные органические кислоты выделяются или через труднорастворимые соли, или фракционированной разгонкой эфиров кислот [125].

В Британском патенте [126] предлагается подвергать барду щелочному гидролизу с применением смеси гидрата окиси кальция и соли щелочного металла при температуре 60—100°, затем гидролизат фильтруется, осветляется, сгущается до 50—85% сухих веществ, вновь фильтруется, и глутаминовая кислота выделяется при pH 3,2 [126].

Бочоаге и др. (Румыния) [127] сообщают о результатах лабораторного изучения процесса извлечения глутаминовой кислоты, бетаина и калиевых солей из стеффеновского ще-

лока и из барды и указывают, что установление технологического процесса будет проведено на опытной установке.

Шнейдер и др. [130, 131] патентуют способ получения глутаминовой кислоты из паточной барды путем переведения всей глутаминовой кислоты в пирролидонкарбоновую с последующей экстракцией н-бутиловым спиртом из подкисленного соляной, серной или хлорной кислотой и предварительно очищенного гидролизата.

В следующем патенте [158] предлагается способ получения глутаминовой кислоты из паточно-спиртовой барды путем перевода ее и экстракции растворителями пирролидонкарбоновую кислоту. Для этого барду, как описывается, разбавляют водой в отношении 1:1 и в течение 5 ч нагревают в автоклаве при 125°. Следует заметить, что pH среды автоклавируемой смеси для превращения всей кислоты в пирролидонкарбоновую — не указывается. Смесь фильтруют, pH фильтрата доводят серной кислотой до 2,5 и шестикратно экстрагируют пирролидонкарбоновую кислоту н-бутиловым спиртом — по 50 мл на каждую экстракцию. Затем спирт из экстракта удаляют, в остаток добавляют воды (150 мл) и серную кислоту до получения 8N раствора и вновь гидролизуют, но уже с целью превращения пирролидонкарбоновой — в глутаминовую кислоту. Затем гидролизат обрабатывают гидроокисью бария до получения pH раствора 3,2, удаляют выпавший $BaSO_4$, фильтрат упаривают до содержания 50% сухих веществ и глутаминовую кислоту кристаллизуют при pH 3,2, выход — 85% от введенного количества последней. Этот способ является весьма оригинальным, но, на наш взгляд, не представляет промышленного интереса, а может быть использован лишь в препаративных целях.

Польский метод [158] представляет уже больший интерес для промышленности, так как здесь разработана аппаратура для непрерывной экстракции пирролидонкарбоновой кислоты уксусно-этиловым эфиром или любым другим растворителем, плохо растворяющимся в воде. Пироглутаминовая кислота выделяется из экстракта в виде плохо растворимых солей и подвергается дальнейшей переработке по общепринятой схеме. Выход глутаминовой кислоты в пересчете на сухое вещество равен 2,4% при исходном ее содержании — 4,96%. Расход материалов и реактивов на переработку 100 кг сухих веществ барды следующий: H_2SO_4 — 34 кг, $NaOH$ — 12, HCl — 7, активированного угля — 2,5, потери растворителя — 2,5 кг. Полная себестоимость составляет 160 польских злотых за 1 кг глутаминовой кислоты.

Таким образом, резюмируя все вышеизложенное о сырье-

вой базе и методах получения глутаминовой кислоты, бетаина и их производных, можно отметить, что наиболее богаты глутаминовой кислотой белки пшеницы и кукурузы (клейковина и глютен до 18—30%), казеин молока (до 19%), обезжиренная соевая мука (до 10%), сгущенный сепарационный щелок и спиртовая барда — от 4 до 12,9%. Эти растительные и животные белки, а также отходы химической переработки мелассы (щелок и барда) могут являться сырьем для получения глутаминовой кислоты, а в последнем случае, и бетаина.

Особое значение как сырье для производства глутаминовой кислоты, бетаина и их производных начинают приобретать в последнее время, являющиеся бросовыми, отходы переработки свеклосахарной мелассы — сепарационный щелок и мелассово-спиртовая барда.

Советский Союз располагает всеми видами вышеуказанного сырья для производства глутаминовой кислоты и ее производных, но наиболее перспективными для этой цели, на наш взгляд, являются указанные первичные и вторичные отходы свеклосахарного производства — меласса [159, 160] и отходы ее переработки. Только из последнего вида сырья в нашей стране можно ежегодно вырабатывать до 30 тыс. т глутаминовой кислоты и глутамината натрия и около 60 тыс. т бетаина и его производных.

Наиболее старыми, распространенными и достаточно разработанными являются химические методы с применением кислотного (HCl , H_2SO_4) гидролиза; менее разработаны и распространены методы с применением щелочного гидролиза. Последнее объясняется, видимо, и тем, что реакцию щелочного гидролиза пирролидонкарбоновой кислоты до глутаминовой не удастся сдвинуть вправо в той значительной степени (или из-за рецемизации, или из-за распада, или по другой причине [83]), в которой это удастся при кислотном гидролизе, что приводит к низким выходам в первом случае $l(+)$ -глутаминовой кислоты, а следовательно, обуславливает малую эффективность применения щелочного гидролиза.

Крупными недостатками химических и особенно кислотных схем являются:

а) необходимость концентрирования исходной барды, щелока для гидролиза;

б) насыщенность технологической схемы особо кислотостойкой аппаратурой для проведения горячих солянокислых процессов почти на всех этапах производства. Стойкость этой аппаратуры обычно низкая, срок ее службы мал. Все это приводит к большим эксплуатационным затратам и

обуславливает высокую себестоимость глутаминовой кислоты;

в) условия труда на предприятиях с химическими схемами очень тяжелые;

г) нерентабельность переработки по химическим схемам низкоазотистого и разбавленного сырья из-за малых выходов при этом глутаминовой кислоты. Так, по данным Шакина, Флейшмана и других, при содержании в сырье общего азота ниже 5% — переработка его для получения глутаминовой кислоты по химической схеме нецелесообразна вообще.

Между тем, для меласс сахарных заводов Киргизии, например, особенно за последние годы, характерно низкое содержание общего азота — 4,09—6,08%, а глутаминовой кислоты — 4,4—9,7% от веса несахаров. Следовательно, особенно низкоазотистой должна быть, по указанной выше причине [43], спиртовая барда, полученная при переработке этой мелассы. Действительно, содержание общего азота в барде — не более 4,6%, глутаминовой кислоты — не более 5,6% от веса несахаров [132—134]. Причем глутаминовая кислота находится в сырье, в основном, в циклической, весьма малоизученной форме — в виде пирролидонкарбоновой кислоты. Последняя более или менее полно переходит в глутаминовую при гидролизе в присутствии лишь большого избытка соляной кислоты.

8. ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕНА С ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ БЕТАИНА И ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ БАРДЫ, ЩЕЛОКА И ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ МЕЛАССЫ

Наиболее приемлемыми для переработки низкоазотистого сырья являются ионообменные способы. Большим преимуществом этих способов является возможность перерабатывать как барду, щелок, так и самое главное — непосредственно мелассу; проводить основную часть технологического процесса на холоду; максимально сократить применение кислотостойкой аппаратуры; добиваться высокого эффекта извлечения, независимо от низкого содержания вещества в исходном продукте и возможность добиваться комплексности переработки сырья, тем самым значительно повысить рентабельность производства.

Однако научные и практические основы физико-химических (ионообменных) методов выделения глутаминовой кислоты и ее производных разработаны далеко недостаточно и, несмотря на вышеуказанные преимущества ионообменных

методов по сравнению с химическими, они пока не нашли повсеместного широкого применения ни в сахарной промышленности вообще, ни для переработки отходов этой промышленности, в частности.

Ионообменные методы могут с большим успехом применяться не только в последнем случае, но и при комплексной химической переработке мелассы (о чем подробнее будет сказано ниже), а также при получении глутаминовой кислоты методом биосинтеза.

Сочетание биосинтеза и ионообменного выделения глутаминовой кислоты еще более повысило бы, на наш взгляд, эффективность этого производства. Следует тут же заметить, что вопрос о выборе способа выделения глутаминовой кислоты вовсе не снимается при ее получении методом биосинтеза, а является решением, в данном случае, второй части общей задачи получения.

За последнее время опубликовано много работ, посвященных вопросам очистки сахарных растворов при помощи ионитов [98, 135—157, 159—165], использования ионообмена для очистки мелассы от несахаристых веществ с целью получения сахарозы и т. п. [92, 155—159]. Мы коротко опишем здесь лишь немногие из них, имеющие непосредственное отношение к рассматриваемому вопросу.

С. Загородский [155] предлагает использовать ионообмен как наиболее эффективный метод для извлечения органических и неорганических веществ из барды. Им же рассмотрены пути использования углекислоты для регенерации катионитов с одновременным получением углекислых солей калия, натрия и т. д. Органические кислоты, особенно азотистые соединения, автор считает целесообразным направлять на биосинтез белка. Но, как пишет автор, регенерация углекислотой пока не удалась в виду плохой растворимости CO_2 в воде при обычных условиях, получались лишь очень малые выходы поташа. Польские катиониты марок KR-38, KS-12 с функциональными группами $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ не уступают по емкости поглощения немецким вофатитам. Автор рекомендует организацию производства этих ионитов для использования в промышленности и, в частности, для выделения органических и неорганических веществ из барды [155].

И. М. Бурианек и другие [156] изучили влияние различных факторов на адсорбцию глутаминовой кислоты и бетаина на Н-катионите, влияние щелочных солей на адсорбцию и десорбцию, возможность десорбции их из катионита раствором щелочи и соляной кислоты. Хроматографическими ме-

тодами были определены в мелассе аспарагиновая, глутаминовая, γ -аминомасляная кислоты, лейцин, изолейцин. В статье не приводится характеристика используемых чешских катионитов, поэтому трудно судить о их селективности в отношении глутаминовой кислоты и бетаина. Кроме того, авторы работали с чистыми растворами глутаминовой кислоты и отсюда понятно, что при строго определенных рН в кислой области происходит адсорбция глутаминовой кислоты катионитом, а при определенных рН в щелочной области, когда подавлены свойства NH_2 -группы, происходит десорбция и элюирование, в частности глутаминовой кислоты, растворами КОН.

Когда авторы стали работать с растворами мелассы, то уже не наблюдали всех тех закономерностей, которые были в случае чистых растворов, ибо условия адсорбции из чистых растворов и из мелассы не могут быть одинаковыми. Кроме того, в мелассе глутаминовой кислоты, как таковой, вообще очень мало, — она там находится в основном в виде пироглутаминовой кислоты [160, 161], в циклической модификации, которая ведет себя совершенно по-другому и нингидрином не проявляется. Поэтому неудивительно, что в элюатах находили очень мало глутаминовой кислоты. По хроматографическим определениям глутаминовой кислоты в описываемых авторами условиях и, в частности, по интенсивности пятен трудно судить о ее количествах, так как интенсивность пятен, проявленных нингидрином, зависит не только от концентраций аминокислот.

Авторы предлагают десорбировать глутаминовую кислоту и бетаин с Н-катионита раствором КОН: при этом получают смеси глутаминовой кислоты и бетаина, свободные от неорганических солей [156].

Во французском патенте [162] предлагают выделять глутаминовую кислоту из крахмалистых гидролизатов путем пропуска гидролизата последовательно через катионо- и анионообменники. При этом сахара проходят без поглощения [162], а глутаминовая кислота и полипептиды полностью удерживаются анионообменником. Затем глутаминовая кислота извлекается из анионообменника 0,25н HCl и осаждается обычными приемами [162].

В другом патенте этой же страны [163] предлагают собирать последние фракции сахарного раствора, пропущенного через ионообменники, и использовать их при брожении. Регенераты, особенно анионита, после регенерации NH_4OH могут быть использованы в качестве источника минеральных веществ и азотистых соединений.

Такая очистка
вует получения
В Канадском
ку сахаросодерж
 NH_4 — катиони
аммиак может
пользован для
ется цель лишь
воров.

Блиш [165] пр
довательно обраб
том; при рН кати
после анионита >
тионитом, пирроли
ином, из которого
предложенный им
вание глутамино
новой кислоты с а
одновременно прои
об пропускания ра
новой кислоты с ка
производится сил
инокислот и пиро
анионита будут ами
аминовая кислота.
Извлечение глутам

возможно и целес
тельно проведен гид
сы до глутаминово
кое. Что касается
тельно собирается п
ание пироглутамино
ет о том, что эта к
[159] предлагается
ков путем пропус
анионита, способ ра
Описана схема ра
различных ценных в
и т. д. На наш вз
и выделения н
апаратурном оформ
ности процесса.
схему очистки

Такая очистка (ионообменная), как отмечается, способствует получению более чистых сахарных растворов.

В Канадском патенте [164] предлагается проводить очистку сахаросодержащих продуктов путем пропускания через NH_4 — катионит и анионит. После упарки уловленный [164] аммиак может быть возвращен в производство и вновь использован для регенерации катионита. При этом преследуется цель лишь лучшей очистки и получения сахарных растворов.

Блиш [165] предлагает водный раствор мелассы последовательно обрабатывать катионитом в Н-цикле и анионитом; при рН катионированного раствора $< 1,5$ и раствора после анионита $> \text{или} = 6,0$ — аминокислоты поглощаются катионитом, пирролидонкарбоновая кислота поглощается анионитом, из которого она затем извлекается. Вторым вариантом, предложенным им же, отличается от первого тем, что элюирование глутаминовой кислоты с катионита и пироглутаминовой кислоты с анионита производится NH_4OH . При этом одновременно происходит регенерация анионита. Тот же способ пропускания раствора мелассы, но извлечение глутаминовой кислоты с катионита и пироглутаминовой — с анионита производится сильной щелочью. При наличии в растворе аминокислот и пироглутаминовой кислоты в элюате после катионита будут аминокислоты, а после анионита — пироглутаминовая кислота.

Извлечение глутаминовой кислоты из катионитовых элюатов возможно и целесообразно в том случае, когда предварительно проведен гидролиз пироглутаминовой кислоты мелассы до глутаминовой и содержание последней довольно высокое. Что касается регенератов анионита, то там действительно собирается пироглутаминовая кислота. Концентрирование пироглутаминовой кислоты на анионите свидетельствует о том, что эта кислота является довольно сильной.

В патенте американского Высшего сахарного объединения [159] предлагается непрерывный процесс очистки сахарных соков путем пропускания раствора через смесь катионата и анионита, способ разделения затем ионитов и их регенерация. Описана схема всего процесса и аппаратура. Из регенератов катионата и анионита возможно, конечно, извлечение различных ценных веществ, как бетаин, глутаминовая кислота и т. д. На наш взгляд, такая схема очистки сахарных растворов и выделения некоторых веществ — гораздо сложнее в аппаратном оформлении. Преимущество заключается в непрерывности процесса.

Новую схему очистки диффузионного сока предлагают

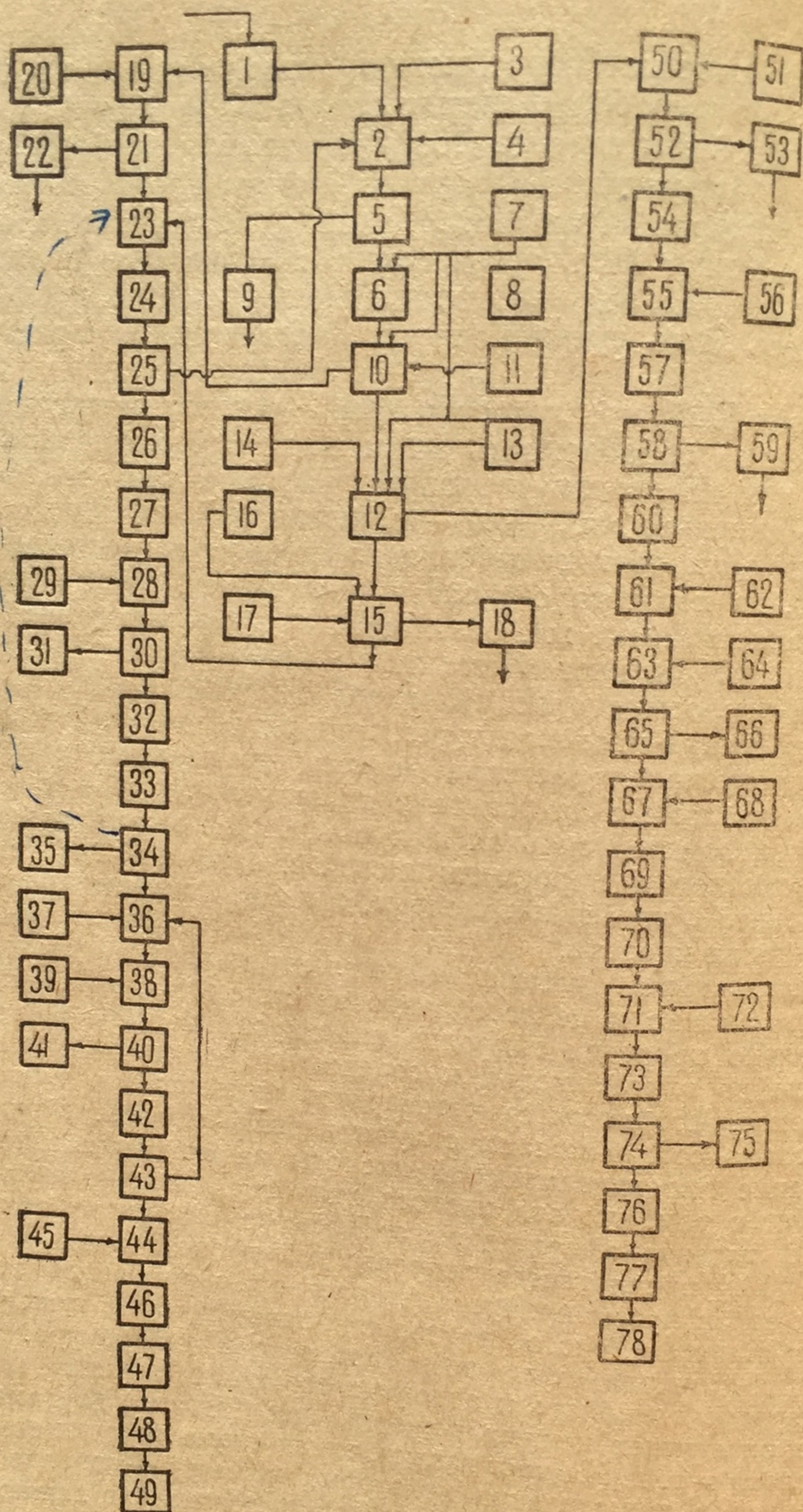


Рис. 11. Принципиальная технологическая схема получения ацидола и глутаминовой кислоты из пачочной барды ионообменным методом на опытной установке Лохвицкого спирткомбината (УССР).

В. Головин и А. А. ...
 ...глютаминовой ...
 ...предусматривается.
 Научно-исследователь ...
 ...комбината Пол ...
 ...и ионообменную ...
 ...хлоргидрата бета ...
 ...этой схемой мы ознаком ...
 ...комбината. Затем он ...
 ...по созданию Лохвиц ...
 ...[98, 166].
 Получение глутаминово ...
 ...ацидола (по-технически ...
 ...на рис. 11.
 Барда [99] с содержанием ...
 ...из аппаратного цеха спир ...
 ...1. Из этого сборника ба ...
 ...в сборнике 2, в котором е ...
 ...той (конденсатом), подава ...
 ...жания сухих веществ. Раз ...
 ...ированным углем, подаваем ...
 ...и весу барды. Осветление в ...
 ...температуре и перемешива ...
 ...Полученную в сборнике ...
 ...стры 5, где бардяной раст ...
 ...отно от гуминов, а затем ...
 ...установку.
 ...Обработавший активированны ...
 ...в канализацию 9.
 ...и ионообменной установке ба ...
 ...ионообменном реактор ...
 ...сульфур, даваемый из сборн ...
 ...10 л раствора при ско ...
 ...угля, определяют к ...
 ...После задерживаются имею ...
 ...этого бардяной раство ...
 ...Количество вофатита опреде ...
 ...10 л раствора при скоро ...
 ...до 5 л раствора при скоро ...
 ...бардяной раствор осв ...
 ...Количество а

П. В. Головин и А. А. Герасименко [152]. При этом, как утверждают авторы, выход сахара увеличивается с 83 до 93%, получение глутаминовой кислоты и бетаина по этой схеме — не предусматривается.

Научно-исследовательская лаборатория Лохвицкого сахарного комбината Полтавской области УССР разработала также и ионообменную схему получения глутаминовой кислоты и хлоргидрата бетаина из медассово-спиртовой барды. С этой схемой мы ознакомились при посещении одного из нас этого комбината. Затем она частично описана руководителем работ по созданию Лохвицкой опытной установки А. И. Скирсымонским [98, 166].

Получение глутаминовой кислоты и хлоргидрата бетаина или ацидола (по-технически — ацидина) по этой схеме [99] показано на рис. 11.

Барда [99] с содержанием сухих веществ 8—10% поступает из аппаратного цеха спиртового завода в приемный сборник 1. Из этого сборника барду забирают по мере надобности в сборник 2, в котором ее разбавляют дистиллированной водой (конденсатом), подаваемой из сборника 3, до 5% содержания сухих веществ. Разбавленную барду осветляют активированным углем, подаваемым из сборника 4 в количестве 5% к весу барды. Осветление ведут в течение 1 ч при нормальной температуре и перемешивании раствора.

Полученную в сборнике 2 суспензию направляют на фильтры 5, где бардяной раствор освобождается от угля и частично от гуминов, а затем пропускают его через ионообменную установку.

Отработавший активированный уголь с фильтра 5 направляют в канализацию 9.

В ионообменной установке бардяной раствор пропускают сначала в катионитовом реакторе 6 через слабый катионит-сульфоуголь, даваемый из сборника 7. Пропуская через 1 л сульфоугля 10 л раствора при скорости фильтрации 0,75 л/час на 1 л сульфоугля, определяют количество сульфоугля. На сульфоугле задерживаются имеющиеся в барде ионы кальция. После этого бардяной раствор пропускают в катионитовом реакторе 10 через слой вофатита, подаваемого из сборника 11. Количество вофатита определяют, пропуская через 1 л вофатита до 5 л раствора при скорости фильтрации 0,75 л/час на 1 л вофатита. Здесь раствор освобождается от бетаина.

После этого бардяной раствор в анионитовом реакторе 12 пропускают через подаваемый из сборника 13 анионит марки ЭДЭ-10П. Количество анионита определяют при пропус-

кании через 1 л анионита 12,5 л раствора при скорости фильтрации 0,75 л/час на 1 л анионита.

Анионит адсорбирует из раствора глутаминовую и пирролидонкарбоновую кислоты.

Для окончательного улавливания бетаина бардяной раствор вторично пропускают через катионитовый реактор 15 с вофатитом, количество которого определяют, пропуская через 1 л вофатита 8 л раствора при скорости фильтрации 0,75 л/час на 1 л вофатита.

Из остаточного бардяного раствора, который направляют в сборник 18, могут быть извлечены другие весьма ценные аминокислоты, как тирозин, лейцин и т. д.

Регенерация ионитов. Сульфоуголь регенерируют нормальным раствором соляной кислоты, который подают в реакторы 10 и 15 соответственно из сборников 8 и 17. Регенерат подлежит дальнейшей переработке. Анионит обрабатывают нормальным раствором соляной кислоты, промой подвергается дальнейшей переработке. Катионит и анионит отмывают конденсатом до pH 6,3—7,2.

После обработки кислотой анионит восстанавливают нормальным раствором щелочи, подаваемым из сборника 14, и промывают конденсатом до нейтральной реакции. Щелочной регенерат спускают в канализацию.

Получение ацидола. Солянокислый регенерат после вофатита осветляют в сборнике 19 активированным углем, который подают из сборника 20 в количестве 10% к весу сухих веществ поступившей на переработку барды. Осветление длится 1 ч при нормальной температуре. Полученную суспензию пропускают через фильтр 21.

Отработавший уголь удаляют в канализацию 22, а фильтрат упаривают в выпарном аппарате 23 до состояния густой кашицы, которую направляют в кристаллизатор 24. Кристаллизация длится 8 ч, после чего полученную кристаллическую массу пропускают через фильтр 25. В сборнике 26 осадок промывают этиловым спиртом, применяемым в количестве 0,25 веса осадка. После этого суспензию пропускают через фильтр 27.

Полученную сырую соль ацидола в сборнике 28 обрабатывают 40%-ной соляной кислотой, подаваемой из сборника 29 из расчета 1 л кислоты на 1 кг соли. Обработку ведут в течение 0,5 ч, после чего суспензию пропускают через фильтр 30. На фильтре остаются соли калия, которые промывают 40%-ной соляной кислотой, подаваемой в количестве 100 мл кислоты на 1 кг сырой соли ацидола.

Фильтрат упаривают в выпарном аппарате 32 до состоя-

ния густой каши, которую после кристаллизации в течение 8 ч в кристаллизаторе 33 фильтруют через фильтр 34. Затем его собирают в сборнике 35 и возвращают на первое выпаривание, через 3—4 цикла его выводят из процесса.

Осадок желтого влажного ацидола из фильтра направляют в сборник 36, где его растворяют при температуре 60° в 32%-ной соляной кислоте, подаваемой из сборника 37 из расчета 1:2,5. Полученный раствор осветляют в сборнике 38 активированным углем, который подают из сборника 39 в количестве 2% (по объему) к объему осветляемого раствора. Осветление длится 0,5 ч, после чего суспензию в горячем состоянии пропускают через фильтр 40. Отработавший уголь удаляют в канализацию 41.

Осветленный фильтрат охлаждают в кристаллизаторе 42 до температуры 2°, при которой выкристаллизовывают ацидол. Кристаллическую массу фильтруют через фильтр 43. Маточный раствор возвращают на перекристаллизацию, но через 3—4 цикла он выводится из производства, так как сильно загрязняется хлористым калием. Осадок, состоящий из кристаллов ацидола, направляют в сборник 44, где промывают его этиловым спиртом, подаваемым из сборника 45 из расчета 1:0,45. Суспензию пропускают через фильтр 46. Фильтрат спирта возвращают на очистку в спиртовой завод, а чистый, промытый спиртом, ацидол в сушилке 47 высушивают при температуре 80°. После сушилки ацидол упаковывают в герметическую стеклянную тару 48 и сдают на склад 49.

Получение глутаминовой кислоты. Солянокислый раствор глутаминовой кислоты после анионита поступает в сборник 50, где его осветляют активированным углем, который подают из сборника 51. Угля берут в количестве 10% к весу сухих веществ барды, поступившей для переработки. Осветление длится в течение одного часа при нормальной температуре. Суспензию пропускают через фильтр 52. Отработавший уголь выбрасывают в канализацию 53, фильтрат упаковывают в выпарном аппарате 54 до уд. веса 1,29, после чего к нему в сборнике 55 добавляют из сборника 56 10—15% соляной кислоты (40%-ной) и раствор кристаллизуют в течение 3—4 суток в кристаллизаторе 57 при температуре 0°.

Выкристаллизовавшийся хлоргидрат глутаминовой кислоты отфильтровывают на фильтре 58. Фильтрат — маточный раствор 1, содержащий 23% HCl, собирают в сборник 59 и возвращают в спиртовой завод для подкисления мелассы. Кристаллы хлоргидрата подсушивают в сушилке 60, после

чего в сборнике 61 растворяют в дистиллированной воде, подаваемой из сборника 62.

Полученный раствор хлоргидрата глутаминовой кислоты осветляют в сборнике 63 активированным углем, подаваемым из сборника 64 в количестве (по объему) 2—3% к объему осветляемого раствора. Осветление длится в течение одного часа. Суспензию фильтруют через фильтр 65. Отработавший активированный уголь выбрасывают в канализацию 66.

К фильтрату в сборнике 67 добавляют из сборника 68 5н раствор соды (Na_2CO_3) для доведения реакции раствора до рН 3,2 (изоэлектрическая точка глутаминовой кислоты). Нейтрализованный фильтрат направляют в кристаллизатор 69, где в течение одних суток выкристаллизовывается свободная глутаминовая кислота.

Кристаллы свободной глутаминовой кислоты отфильтровывают на фильтре 70, а затем в сборнике 71 снова растворяют в горячей (70°) дистиллированной воде, которую подают из сборника 72 из расчета 1:3. При этой температуре смесь размешивают в течение 0,5 ч, после чего ее направляют в кристаллизатор 73, в котором ее охлаждают до 0° , и при этой температуре выдерживают в течение 3 ч. Глутаминовая кислота выкристаллизовывается, а примесь поваренной соли, остается в растворе.

Кристаллы глутаминовой кислоты отделяют на фильтре 74 от маточного раствора, который собирают в сборнике 75. Последний поступает на упаривание с целью получения поваренной соли, а глутаминовую кислоту высушивают при 70° в сушилке 76, упаковывают в герметически закрывающуюся стеклянную тару 77 и сдают на склад 78.

Как видно из описания, по этой схеме не предусматривается гидролиз глутаминовой кислоты, собранной в солянокислых элюатах анионита. Дальнейшая переработка этих элюатов имеет в виду выделение лишь наличной и адсорбированной из барды глутаминовой кислоты. При упарке солянокислых элюатов полноты гидролиза пироглутаминовой кислоты до глутаминовой, конечно, не достигается. Поэтому неудивительно, что выход глутаминовой кислоты получается очень низким, ибо, как уже отмечалось выше, особенно в барде, глутаминовая кислота, почти отсутствует. Одним из существенных недостатков этой схемы является то, что и бетаин и глутаминовая (пироглутаминовая) кислота элюируются 1н соляной кислотой, и в дальнейшем переработке (упарке и т. д.) подвергаются солянокислые растворы, поэтому схема должна быть насыщена кислотостойкой аппаратурой.

Кроме того, при регенерации катионита растворами соля-

ной кислоты в р
ны мелассы, поэ
ны и очистка их
лей — очень затр
Предварител
кратное осветлен
ри бетаина, да и
барде. Нет необхо
лоты и щелочи по
Все эти недост
вели в результате
ты из барды на оп
прекращено, а бета
Все вышеописан
таминовой кислоты
ный интерес и не вы
исходным сырьем я
что, на наш взгляд,
зано ниже.
Большой интерес
обменная схема про

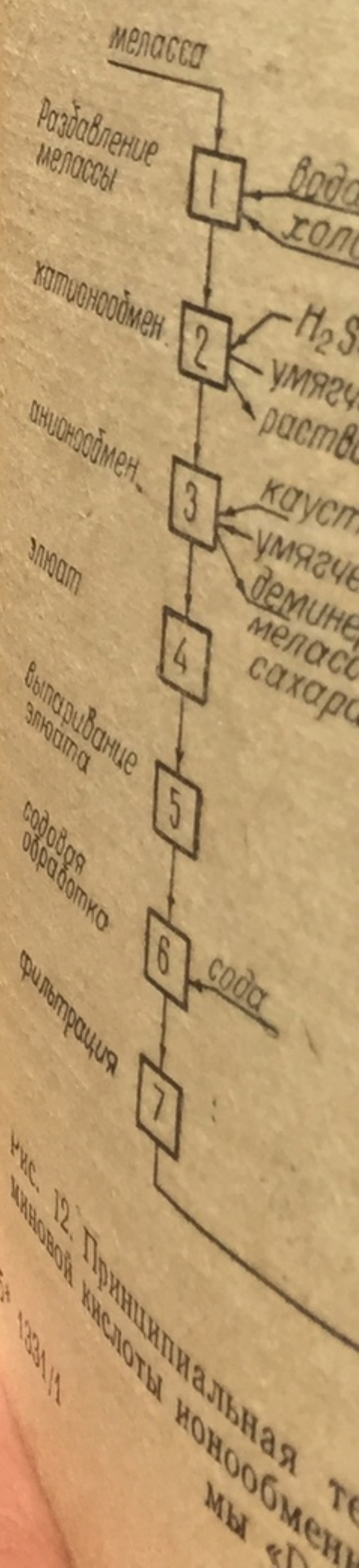


рис. 12. Принципиальная техно
логическая схема получения
глутаминовой кислоты ионаобмен
ной мембраной

ной кислоты в регенерат вновь переходят бетаин и все катионы мелассы, поэтому бетаиновые регенераты сильно загрязнены и очистка их от калий-, натрий-, кальций- и т. п. ионов и солей — очень затруднена.

Предварительная обработка барды сульфоуглем и многократное осветление активированным углем увеличивают потери бетаина, да и глутаминовой кислоты, присутствующей в барде. Нет необходимости доказывать, что расход соляной кислоты и щелочи по этой схеме будет неоправданно большим.

Все эти недостатки схемы и низкие выходы продуктов привели в результате к тому, что получение глутаминовой кислоты из барды на описываемой опытной установке по этой схеме прекращено, а бетаин получают по схеме, указанной на рис. 10.

Все вышеописанные ионообменные способы получения глутаминовой кислоты и бетаина представляют пока лишь научный интерес и не вышли еще из стен лабораторий. Кроме того, исходным сырьем является, в основном, или барда, или щелок, что, на наш взгляд, не всегда целесообразно, о чем будет сказано ниже.

Большой интерес с этой точки зрения представляет ионообменная схема производства глутаминовой кислоты фран-

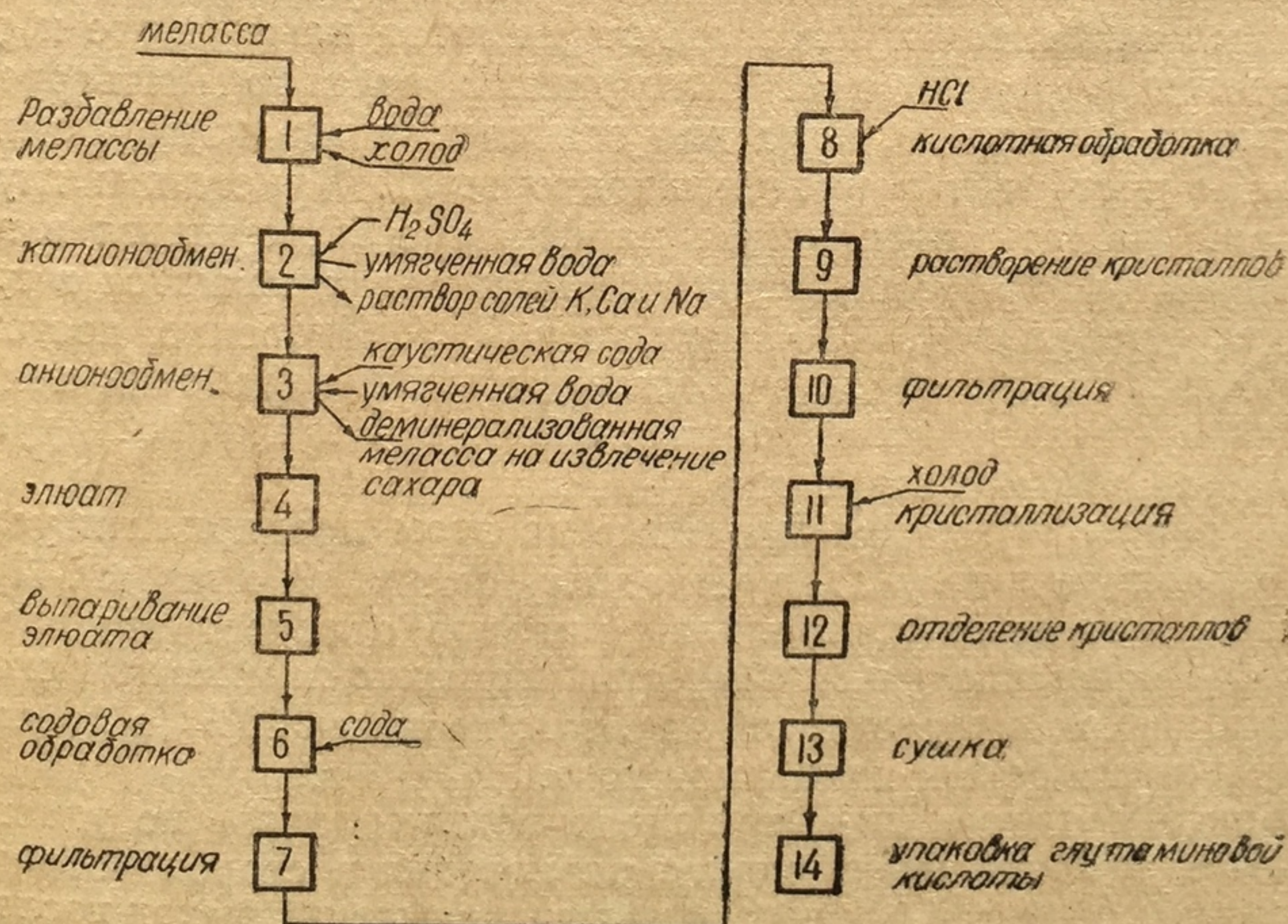


Рис. 12. Принципиальная технологическая схема получения глутаминовой кислоты ионообменным методом из мелассы на заводе фирмы «Degremont» (Франция).

цузской фирмы «Degremont». Описание этой схемы (рис. 12) приводится нами по прописи Малченко и др. [92].

Меласса поступает в аппарат 1 для разбавления (в 7 раз) и охлаждения.

Раствор мелассы направляется на катионообменник 2 для отделения солей калия и натрия, а также бетаина, после чего поступает на анионообменник 3, где концентрируется глутаминовая и пирролидонкарбоновая кислоты. Очищенный сахарный раствор с доброкачественностью 92% направляется на сахарный завод для выделения сахара. Катионообменники и анионообменники переключаются на регенерацию.

Регенерация смол в катионообменнике производится разбавленной серной кислотой с последующей промывкой умягченной водой.

Сернокислый регенерат катионита может быть направлен на выделение бетаина. Регенерация анионита производится раствором соды с последующей промывкой смол до нейтральной реакции умягченной водой. Регенерат 4 из анионообменников направляется на сгущение в трехкорпусном выпарном аппарате 5. Сгущенный регенерат обрабатывается раствором каустической соды в реакторе 6, пропускается через фильтр 7 и направляется в реактор 8 для обработки соляной кислотой. Выделившиеся кристаллы отделяются на фильтре и растворяются в реакторе 9. Полученный раствор фильтруется через нутч-фильтр 10, куда для осветления вводится костяной уголь, и поступает в кристаллизаторы 11. Кристаллы глутаминовой кислоты отделяются на фильтре 12, сушатся в этажерочной электрической сушилке 13 и упаковываются в тару 14. Как отмечают А. Л. Малченко и А. З. Яковенко, достоинство схемы заключается в комплексности переработки мелассы при незначительном расходе кислоты, щелочи и других вспомогательных материалов.

Из описания неясны принятые на этом предприятии условия гидролиза и не указан выход глутаминовой кислоты. Применение щелочного гидролиза выгодно отличает эту схему от всех вышеописанных химических и физико-химических схем. Однако выход глутаминовой кислоты не выше 50% (в лучшем случае) от теоретически возможного.

Как отмечалось уже, при щелочном гидролизе не удастся добиться значительного сдвига равновесия в сторону образования глутаминовой кислоты и получить высокий выход последнего. Но сравнение расхода материалов по трем заводам (японскому—со схемой биосинтеза, немецкому — с химической кислотной схемой и французскому) показывает, что расход кислоты и щелочи в данном случае примерно такой

же, как по химической немецкой схеме, зато расходы по всем другим материалам — в два раза меньше. Еще более заманчивым является то, что производство здесь полностью автоматизировано и расход рабочей силы на 1 кг произведенной глутаминовой кислоты также в 2 раза меньше, чем в случае ее получения по химической немецкой схеме и японской — методом биосинтеза. Расход пара, воды (как ни странно) и особенно электроэнергии здесь значительно ниже, чем по химической и биосинтетической схемам.

Это еще раз подтверждает выгодность применения ионообменной схемы, особенно при переработке непосредственно мелассы.

В лаборатории химии растительного сырья Института органической химии АН Киргиз. ССР также разработана ионообменная схема получения глутаминовой кислоты, хлоргидрата бетаина и других ценных веществ из мелассы, барды и сепарационных щелоков [137].

Исходя из вышеизложенных достоинств этого метода вообще, а в особенности учитывая, что за последние годы на сахарных и спиртовом заводах Киргизии получают низкоазотистые меласса и спиртовая барда, нами в основу разработок была положена ионообменная схема получения этих веществ. Так, содержание общего азота в пробах меласс сахарных заводов Киргизии за 1950—1953 гг. колебалось в широких пределах от 1,78 до 2,20% к весу мелассы, или от 5,93 до 7,33% к весу несахаров мелассы [132] и, по мнению сотрудников ЦИНСа, эта меласса по «азотистости» является кондиционной и ее переработка с целью получения глутаминовой кислоты возможна [161, 167]. Однако в последние годы качество этого сырья, (по содержанию азота) снизилось, что видно из данных табл. 6 и 7.

Как видно из данных табл. 7, содержание общего азота к весу сухих веществ барды и несахаров мелассы колеблется в пределах от 3,8 до 6,2%. Причем содержание азота в мелассе снижается к концу производства, что связано, по-видимому, с увеличением ее выходов к концу производства в связи с накоплением безазотистых несахаров в свекле в процессе хранения.

Полученные нами данные об азотистости меласс Киргизии за последние годы подтверждаются и другими авторами [160, 167].

Основную часть азота мелассы и барды (85—90%) составляет так называемый «вредный» азот, т. е. остаток после вычета белкового и амидо-аммиачного. Этот азот представляет из себя главным образом азот аминокислот (аспарагиновой, глутаминовой или пирролидонкарбоновой и др.) и четвертич-

Таблица 6

Характеристика проб мелассы

Наименование проб мелассы и барды	Содержание азота в %				по весу мелассы	
	общего	бел- кового	белкового по		амидо- аммиач- ного	по весу несахаров мелассы
			раз- нице	опре- деле- нию		
Токмакская, средняя за сентябрь 1959 г. Бр-83,5; Сх-53; НС-30,4	$\frac{1,85}{6,08}$	$\frac{1,71}{5,62}$	$\frac{0,14}{0,46}$	$\frac{0,07}{0,23}$	$\frac{0,100}{0,329}$	$\frac{1,61}{5,29}$
Токмакская, средняя за октябрь 1959 г. Бр-82,7; Сх-51,74; НС-30, 96 \approx 31,0	$\frac{1,92}{6,20}$	$\frac{1,83}{5,91}$	$\frac{0,09}{0,29}$	$\frac{0,062}{0,20}$	$\frac{0,102}{0,33}$	$\frac{1,73}{5,58}$
Токмакская, средняя за ноябрь 1959 г. Бр-80,0; Сх-48,65; НС-32,45	$\frac{1,82}{5,79}$	$\frac{1,74}{5,52}$	$\frac{0,08}{0,27}$	$\frac{0,062}{0,20}$	$\frac{0,091}{0,29}$	$\frac{1,65}{5,23}$
Токмакская, средняя за декабрь 1959 г. Бр-80; Сх-48,9; НС-31,14	$\frac{1,56}{5,0}$	$\frac{1,49}{4,76}$	$\frac{0,07}{0,24}$	$\frac{0,06}{0,20}$	$\frac{0,102}{0,33}$	$\frac{1,39}{4,43}$
Токмакская, разовая за январь 1959 г. Бр-79,4; Сх-48,4; НС-31,0	$\frac{1,27}{4,09}$	$\frac{1,19}{3,84}$	$\frac{0,08}{0,27}$	$\frac{0,085}{0,27}$	$\frac{0,074}{0,24}$	$\frac{1,12}{3,60}$

Характеристика проб барды по весу продукта
по весу сухих веществ

1958 г. Бр-10,0	$\frac{0,371}{3,71}$	$\frac{0,331}{3,31}$	$\frac{0,040}{0,40}$	$\frac{0,044}{0,44}$	$\frac{0,0246}{0,246}$	$\frac{0,3064}{3,064}$
Апрель 1959 г. Бр-9,0	$\frac{0,358}{3,98}$					

ных аммониевых оснований (бетаина). Поэтому содержание общего азота в барде и мелассе может в некоторой мере характеризовать общее содержание этих веществ в сырье.

Таким образом, и меласса и тем более барда, получаемая при ее переработке, отличаются невысоким содержанием об-

Таблица 7

Содержание общего азота в усредненных пробах меласс сахарных заводов Киргизии по годам

Наименование проб мелассы и барды	Общего азота по отношению к несахарам в %	Несахаров в %	Сахаров в %	Сухих веществ в %
Беловодская, за 1959 г.	6,46	29,9	50,8	80,7
Кара-балтинская, за 1959 г.	5,92	32,25	48,6	80,85
Кантская, за 1959 г.	5,89	32,7	49,6	82,3
Ново-троицкая, за 1959 г.	5,73	30,3	52,4	82,7
Токмакская, за январь 1960 г.	4,96	32,73	47,47	80,2
Беловодская, за январь-февраль 1960 г.	5,44	29,8	49,8	79,6
Кара-балтинская, за январь 1960 г.	5,57	30,68	50,52	81,2
Кантская, за январь 1960 г.	5,13	33,9	48,6	82,5
Барда спиртовая за 1959 г.	4,62	52,0	—	52,0

щего азота, а следовательно, и глутаминовой кислоты. Переработка такого сырья с целью получения глутаминовой кислоты и ее производных по обычной химической схеме затруднительна и невыгодна.

Применение принципов ионообменного концентрирования веществ при переработке такого сырья устраняет, на наш взгляд, вышеуказанные трудности и позволяет создать вполне экономичные химические предприятия с комплексным использованием сырья.

Разработанная нами [137] схема комплексной химической переработки барды, щелока и мелассы с получением в последнем случае очищенных сахарных соков, пищевой патоки, а также глутаминовой кислоты, хлоргидрата бетаина, хлористого холина и других аминокислот показана на рис. 13.

Известно, что в гидролизной промышленности для очистки ксилозных растворов и выделения многих веществ при переработке растительного сырья наилучшими ионитами из выпускаемых отечественной промышленностью являются катионит КУ-2 и анионит ЭДЭ-10П [169, 170].

Наши исследования [171], как и следовало ожидать, также показали, что эти иониты могут быть с успехом использованы при получении глутаминовой кислоты и бетаина из барды, щелока и сахаросодержащих продуктов (мелассы). КУ-2

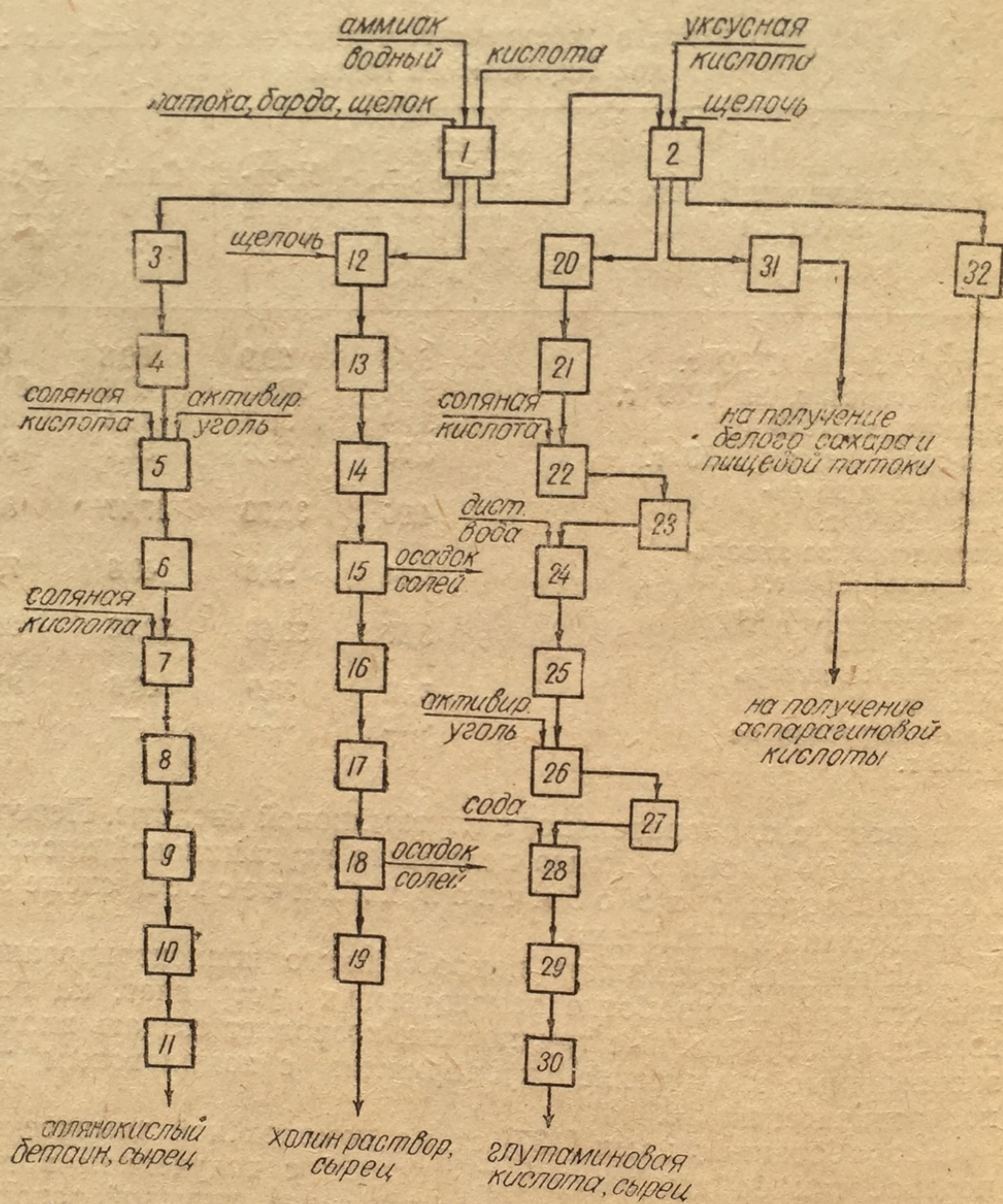


Рис. 13. Схема получения ионообменным методом глутаминовой кислоты, ее натриевой соли, хлоргидратов бетаина и холина, а также других веществ из мелассы, барды и сепарационного щелока (Киргиз. ССР).

является сильнокислотным монофункциональным катионом, единственной активной группой которой является сульфогруппа. Получается КУ-2 обработкой хлорсульфоновой кислотой предварительно набухшего сополимера стирола с дивинилбензолом и последующим омылением сульфохлоридного производного.

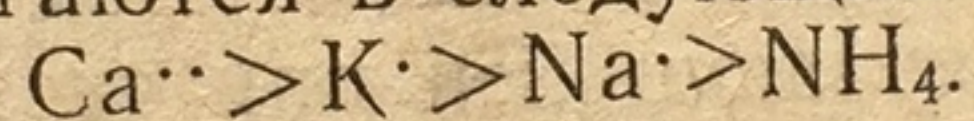
Динамическая емкость КУ-2 равна 1185 мг-экв/л по 3,5 мн раствору бикарбоната натрия в цикле Н-катионирования при

удельном расходе серной кислоты на регенерацию 165 г/г.экв; 750 мг.экв/л по 3,5 мн раствору хлористого кальция в цикле Н-катионирования при удельном расходе серной кислоты 300—350 г/г.экв; 1400 мг.экв/л по 3,5 мн раствору хлористого кальция в цикле Na — катионирования при удельном расходе технической поваренной соли на регенерацию 200 г/г.экв [168].

ЭДЭ-10П — полифункциональный анионит, обладающий сильноосновными свойствами и содержащий в своей структуре вторичные, третичные аминогруппы и четвертичные аммониевые группы, получается поликонденсацией полиэтиленполиаминов с этилхлоргидрином и обладает достаточной механической и химической стойкостью [168].

В связи с тем, что в анионите ЭДЭ-10П из общего количества азота до 10% [168] приходится на четвертичные аммониевые группы, он способен поглощать анионы нейтральных солей и слабые кислоты. Динамическая обменная емкость по иону хлора из 1 мн раствора хлорида натрия составляет 70 мг.экв/л, по 0,1 мол раствору соляной кислоты при полной регенерации и удельной нагрузке 20 л/л. час — 1500 мг.экв/л, по 3,5 мн соляной кислоте — 1000 мг.экв/л.

Известно, что катионы, встречающиеся в мелассе и барде (и других продуктах переработки свеклы), по силе связи с катионитом располагаются в следующий ряд [172, 173];



Кривые пропускания разбавленной мелассы, а также патоочно-спиртовой барды через катиониты КУ-1 и КУ-2 показали, что бетаин в этом ряду располагается сразу после иона аммония и, следовательно, может быть легко вытеснен из катионита раствором аммиака. При этом слабощелочными растворами аммиака катионы калия и натрия почти не затрагиваются. Отсюда, обрабатывая катионит перед кислотной регенерацией раствором аммиака, можно получить в элюате бетаин, почти не загрязненный примесями других катионов. При сгущении элюатов аммиак может быть уловлен и использован повторно.

Необходимо отметить, что такая дополнительная щелочная обработка катионитов хотя и несколько удлиняет цикл работы, однако благотворно отражается на сохранении катионитом его поглотительной емкости и адсорбционной способности по отношению к красящим веществам. Такая «обратная» регенерация катионита применяется, например, в гидролизной промышленности [170].

Дальнейшая обработка элюата и получение бетаина в виде хлористой соли не представляет затруднений.

Меласса из резервуара поступает в мешалку для разбавления, к ней добавляется охлажденный конденсат ретурного (или острого) пара и готовится раствор с содержанием 15—20% сухих веществ по рефрактометру, с примерной концентрацией глутаминовой кислоты — 5% от веса нес сахаров. Готовый раствор выдерживается в течение 2—4 ч при нормальной температуре. При этом образуется белый хлопьевидный осадок. Для отделения этого осадка и других механических примесей раствор отфильтровывается через подготовленный слой активированного угля (или кизельгура) на фильтрпрессе. В случае барды или щелока — они также подвергаются или центрифугированию и фильтрации, или только фильтрации [171].

Очищенные таким образом раствор мелассы (концентрацией 15—20%), барда или щелок пропускаются последовательно через катионитовый фильтр с сильнокислотным катионитом КУ-2 в Н-форме и анионитовый фильтр ЭДЭ-10П в ОН-форме. На катионите поглощаются все катионы пропускаемого раствора, в том числе бетаин и холин [137].

Свободные кислоты, в том числе глутаминовая и пироглутаминовая, улавливаются анионитом. После насыщения ионитов производится их промывка водой.

Извлечение (элюирование) бетаина из катионита легко может быть осуществлено пропусканием через него раствора аммиака [56]. Получающийся при этом аммиачный элюат содержит количественно весь бетаин, поглощенный катионитом, почти без примесей других катионов.

Элюат сгущается в вакуум-выпарной установке 4, при этом избыточный аммиак может быть уловлен и использован повторно.

Для удаления гуминовых и красящих веществ, а также других извлекаемых из катионита при аммиачной обработке веществ сгущенный элюат подкисляется в мешалке 5 соляной кислотой до pH 2,5—3,0, обрабатывается активированным углем и пропускается через фильтр 6. Так как обычно бетаин используется в виде хлористой соли (ацидола), то фильтрат подкисляется до эквивалентной точки соляной кислотой (pH 0,8—1,0), сгущается в вакуум-аппарате 8 до получения густой кристаллической каши и кристаллизуется при охлаждении в аппарате 9. Полученные кристаллы отделяются от маточного раствора на центрифуге 10 и высушиваются при 80° в сушилке 11.

Ацидол пригоден для технических целей. При необходимости выработки препарата для медицинских целей сырой ацидол перекристаллизовывается с промежуточным обесцвечива-

нием раствора активированным углем и промывкой кристаллов спиртом. Увариванием оттока после перекристаллизации ацидола-сырца можно извлечь дополнительное его количество, однако этот продукт загрязнен заметным количеством примесей. Более рациональным считаем: оттек ацидола-сырца направлять на специальную колонку с катионитом и затем извлекать бетаин аммиачным раствором и обрабатывать в дальнейшем элюат вместе с основным потоком, или направлять оттек на подкисление сгущенного бетаинового раствора.

Необходимо также отметить, что в зависимости от требований процесс может быть либо ограничен получением сгущенного фильтрованного бетаинового элюата, пригодного для кормовых целей, либо этот элюат может быть направлен на получение свободного бетаина.

После аммиачной обработки и промывки водой катионит регенерируется раствором кислоты. Наряду с прочими катионами этот регенерат содержит холин. Фракция, содержащая холин, собирается в процессе регенерации отдельно в сборнике 12, нейтрализуется щелочью до нейтральной реакции и сгущается в вакуум-аппарате 13 до получения густой кристаллической массы. После дополнительной кристаллизации в кристаллизаторе 14, маточный раствор отделяется от кристаллов на центрифуге 15, вновь уваривается в вакуум-выпарном аппарате 16 до получения кристаллической массы и обрабатывается спиртом в реакторе 17 для извлечения холина. Спиртовой экстракт холина отделяется от кристаллов на фильтре 18. После отгонки спирта в аппарате 19, под разрежением, остается жидкий продукт («холин-сырец»), из которого получают чистый холин (точнее — солянокислый холин). Для этого требуется: повторная экстракция спиртом, осветление активированным углем, отгонка спирта и кристаллизация при сушке в присутствии водоотнимающих средств.

Соли, отделяемые при получении холина, содержат азот и калий и могут быть использованы как удобрения.

Промытый водой анионит регенерируется раствором каустической соды. В сборник 20 собирается определенная фракция регенерата. В этой фракции содержится практически вся или основная часть пироглутаминовой кислоты. Щелочная фракция регенерата используется для нейтрализации кислого регенерата катионита.

Нейтральный регенерат уваривается в вакуум-выпарной установке 21 до концентрации сухих веществ 70—80% и обрабатывается в реакторе 22 концентрированной соляной кислотой до pH 1 плюс избыток (по расчету), достаточный для образования хлоргидрата глутаминовой кислоты. Выпадаю-

ший при этом осадок соли отфильтровывается на фильтре 23. Фильтрат, предварительно разбавленный водой до видимой концентрации сухих веществ (по рефрактометру) 40%, гидролизуется в гидролизере 25 при температуре 95—100° в течение 4—5 ч. Гидролизат осветляется активированным углем, после охлаждения поступает в фильтр 27 и нейтрализуется в реакторе 28 концентрированным раствором углекислого натрия до изоэлектрической точки глутаминовой кислоты — pH = 2,8—3,2.

Кристаллизация глутаминовой кислоты проводится на холоду, при температуре не выше 10°.

Выкристаллизовавшаяся сырая глутаминовая кислота отделяется от маточного раствора на центрифуге 29 и направляется в сушилку 30 при температуре не выше 70°.

Для получения чистой глутаминовой кислоты, пригодной для медицинских целей, сырец перекристаллизовывается из соляной кислоты с промежуточным осветлением кислого раствора активированным углем и последующей горячей обработкой отфильтрованного осадка для освобождения от солей.

При получении моноглутамината натрия сырец растворяется в растворе соды (pH 6,5), осветляется активированным углем, уваривается под разрежением и кристаллизуется. Кристаллы отделяются центрифугированием и высушиваются.

Из кислот, адсорбированных анионитом, могут быть выделены также другие аминокислоты, в частности, аспарагиновая кислота. Для этого анионит перед регенерацией щелочью обрабатывается 0,5 н раствором уксусной кислоты. При этом вытесняются кислоты, более слабые, чем уксусная, в том числе аспарагиновая и γ -аминомасляная. После отгонки уксусной кислоты в вакуум-выпарном аппарате и осветления активированным углем аспарагиновая кислота осаждается в изоэлектрической точке (pH 2,6—2,0).

При переработке мелассы по этой схеме из ионообменной установки выходит слабощелочной очищенный, совершенно бесцветный сахарный раствор. Вследствие кислой реакции выходящего из катионита раствора (pH 1) часть сахарозы инвертируется.

По данным очистки на лабораторной ионообменной установке, количество инвертированной сахарозы в очищенном растворе, как видно из табл. 8, составляет примерно 10% от исходного содержания сахарозы. Однако полное отсутствие в этом растворе зольных элементов, обуславливающих обычно высокую патокообразовательную способность несхаров, позволяет извлекать из этого раствора в виде кристаллов высокого качества не менее 60% сахара мелассы. Получающаяся

Таблица 8

Характеристика исходной мелассы и сахарных растворов после пропускания через ионообменную двухступенчатую установку (КУ-2 и ЭДЭ-10П)

Наименование продукта	Бриксы в °Бр	Сахара по прямой поляризации	Доброта-чественность Дк	Общих сахаров	Инвертного сахара	Сахарозы	Инвертного сахара в %	Доброта-чественность	
								по общим	

Таблица 8

Характеристика исходной мелассы и сахарных растворов после пропускания через ионообменную двух-
ступенчатую установку (КУ-2 и ЭДЭ-10П)

Наименование продукта	Брикс в °Бр	Сахара по пря- мой по- ляриза- ции	Доброка- чествен- ность Дк	Общих сахаров	Инверт- ного са- хара в %	Саха- розы	Инверт- ного са- хара в % от об- щего	Доброкачественность	
								по общим сахарам	по саха- розе
Меласса	38,5	23,3	60,6	24,4	0,56	22,6	2,3	63,4	58,7
—»—	41,3	24,9	60,4	26,2	0,50	24,4	1,9	63,5	59,1
Раствор после ионообменной очистки	8,8	5,73	65,1	7,90	1,78	6,12	22,5	89,8	69,6
—»—	11,4	9,00	79,0	10,73	1,66	8,6	15,5	94,3	75,5
—„—	12,0	10,9	90,8	10,53	1,10	8,95	10,4	87,8	74,5
—„—	12,9	10,97	85,1	12,04	1,05	10,45	8,7	93,4	81,0
—»—	12,4	10,8	87,1	11,41	0,71	10,18	6,2	92,0	82,1

при этом патока пищевого достоинства, с содержанием общих сахаров до 75—80%, может быть использована либо для кондитерских целей, либо для биохимической переработки.

Таким образом, при переработке мелассы по этой схеме попутно, без специальных затрат, получается очищенный сахарный раствор, а при дальнейшей его переработке в схеме сахарного или, лучше, рафинадного завода — сахар-песок и пищевая патока.

Схема обеспечивает почти количественное выделение бетаина, не требуя для этого кислотостойкой (при тепловых процессах) аппаратуры, и значительно смягчает условия получения солянокислого бетаина — ацидола, так как ни в одной из стадий не проводится обработка избытком кислот (рН не ниже 0,8—1,0).

Полупродукт для получения глутаминовой кислоты — определенная фракция регенерата анионита — имеет значительно большую доброкачественность, чем барда или щелок (25 ед. и выше вместо 4—5), и не содержит балластных органических примесей. Это позволяет применять меньшее количество кислоты при гидролизе, кроме того, достигается высокая степень гидролиза и смягчаются его условия. Все это позволяет увеличить выход продукции.

При лабораторной переработке выход чистой глутаминовой кислоты, соответствующей по своему качеству техническим условиям для медицинских целей [174], составил 75% от теоретического (без возврата маточников).

В отличие от французской схемы фирмы «Degremont» здесь предусматривается переработка и извлечение хлоргидрата бетаина не из кислых регенератов катионита, а из аммиачных элюатов. Для извлечения глутаминовой кислоты используется лишь определенная, наиболее доброкачественная фракция регенерата анионита. И, наконец, по этой схеме предусматривается получение такой ценной аминокислоты, как аспарагиновая, и весьма ценного алкалоида холина — триметиламиноэтанола — одного из витаминов группы В.

В виде хлористоводородной соли он применяется при заболевании печени. Уксуснокислый эфир холина — ацетилхолин — при введении в организм уменьшает частоту сердцебиения, вызывает падение уровня кровяного давления, усиление перистальтики желудка и кишечника и т. п. Как сильное органическое основание холин, конечно, мог бы найти и важное техническое применение.

Таким образом, разработана новая ионообменная схема получения глутаминовой кислоты, бетаина, холина и их производных, а также аспарагиновой и других ценных аминокислот.

кислот, очищенных сахарных растворов из продуктов переработки сахарной свеклы с применением ионитов отечественных марок.

Применение ионообмена в сочетании с аммиачным элюированием бетаина позволяет добиться высокой степени его извлечения. На этом этапе технологического процесса почти полностью исключается применение особо кислотостойкой аппаратуры, т. е. при получении солянокислого бетаина нет избытка соляной кислоты и отходящие пары при упаривании почти не содержат HCl. Концентрация бетаина в элюате и упаренных полупродуктах высокая, содержание балластных примесей сравнительно небольшое, что позволяет значительно сократить расход HCl при получении хлоргидрата бетаина.

Для получения глутаминовой кислоты используется только определенная часть регенерата анионита, наиболее доброкачественная по отношению к выделяемому веществу. Это позволяет значительно смягчить условия гидролиза пирролидон-карбоновой кислоты до глутаминовой, сократить расход кислоты и увеличить выход медицинского продукта до 75%.

Схема—универсальна; достигается высокая комплексность переработки сырья, полученные продукты имеют высокую чистоту.

Нами совместно с коллективом Кара-Балтинского паточно-спиртового завода УППТСНХ Киргиз. ССР по этой схеме (для ее проверки и отработки) в 1960—1961 гг. создана опытная производственная установка.

Прежде чем перейти к описанию результатов работы этой установки в пусковой период — в начале 1961 г., рассмотрим принятые нами методы контроля технологических процессов и некоторые данные по характеристике сырья.

9. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, КОНТРОЛЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ И ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОДУКТОВ

Для проведения работ по получению глутаминовой кислоты, ацидола, а также по комплексной химической переработке мелассы с получением очищенных сахарных соков и указанных продуктов ионообменным способом была смонтирована ионитная установка, состоящая из отдельных стеклянных ионитных колонок, соединенных между собой резиновыми трубками (рис. 14).

С самого начала нами были использованы иониты отечественных марок с целью выбора из них наиболее подходя-

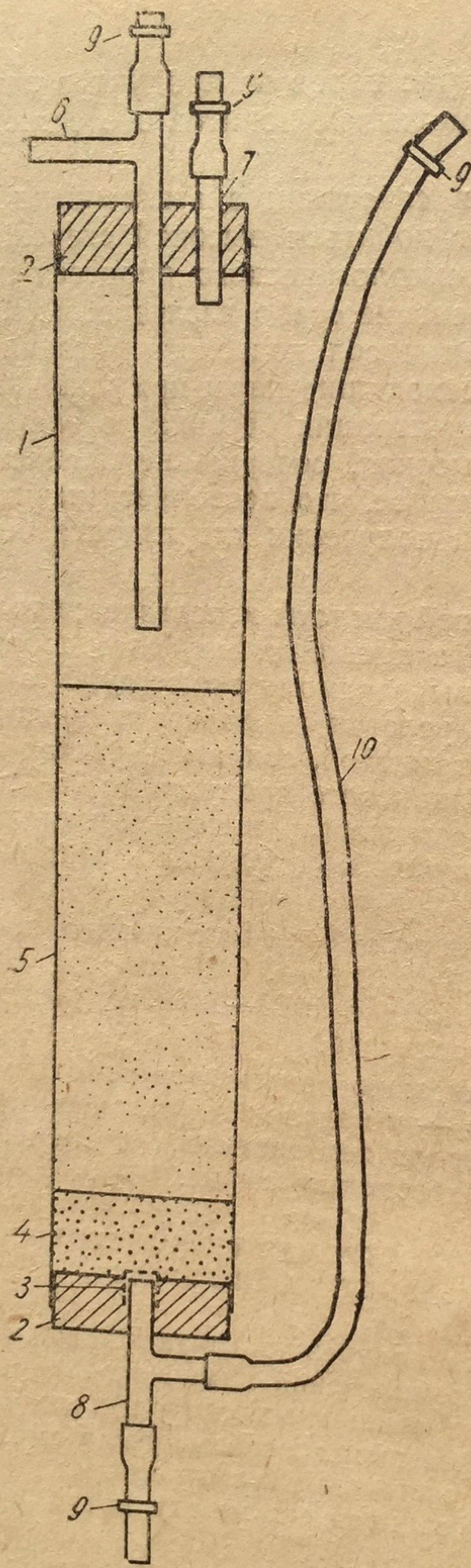


Рис. 14.

1—корпус из стеклянной трубки; 2—резиновые пробки; 3—сетка; 4—дренажный слой из отмытого крупного песка; 5—слой ионита; 6—стеклянный тройник для подачи растворов или промывной воды; 7—воздушник; 8—тройник для отвода растворов и взятия проб; 9—зажимы; 10—резиновая трубка для отвода растворов на другую ступень или для подачи воды на обратную промывку.

ших для выделения вышеуказанных веществ из мелассы и барды, с одновременным получением очищенных сахарных соков в случае использования мелассы.

Работами с солянокислым элюированием по схеме КУ-1 → АН-1 → КУ-2 → ЭДЭ-10П было установлено, что катионитовые регенераты содержат все катионы и бетаин, а анионитовые элюаты — глутаминовую, пироглутаминовую и все остальные кислоты с ЭДЭ-10П (анионы сильных кислот остаются в основном на АН-1). Дальнейшая очистка и выделение бетаина и глутаминовой кислоты представляют определенные трудности и экономически нецелесообразны, ибо увеличивается расход материалов на регенерацию анионитов, а все операции требуют сильно кислотостойкую аппаратуру, особенно при сгущении и упарке элюатов. В то же время бетаиновый регенерат получается сильно загрязненным другими катионами, а элюаты глутаминовой кислоты содержат все остальные слабые кислоты, что создает большие трудности при дальнейшей переработке и выделении как бетаина, так и глутаминовой кислоты.

Исходя из вышеизложенного, а также из ряда других соображений, в дальнейшем была избрана схема двухступенчатая — КУ-2 — ЭДЭ-10П.

Триметилглицин или бетаин проявляет, как известно, основные свойства и должен удерживаться и концентрироваться на сильнокислотном Н-катионите типа КУ-2. В то же время бетаин является внутренней солью, и любое основание с ярко выраженной реакцией, например NH_4OH , должно вытеснять прежде всего бетаин.

Кривые пропускания барды и растворов мелассы через КУ-1, КУ-2 и др. с очевидностью показали, что КУ-2 обладает достаточно высокой емкостью поглощения по бетаину и, следовательно, может быть использован для извлечения его из сахаросодержащих (мелассы) или других растворов (барды).

Вместе с тем при работе до проскока бетаина или часть поглощенного бетаина или весь бетаин может быть обратно выдавлен следующей порцией фильтруемого раствора. Это свидетельствует о том, что «фронт» бетаина на колонке катионита располагается в самом низу, на выходе, и катионы Na^+ , K^+ , Ca^{++} и т. д. из пропускаемого раствора свободно вытесняют бетаин. Эти же кривые пропускания свидетельствуют о том, что ионы аммония вытесняют бетаин с катионита и, следовательно, растворы аммиака могут быть использованы для элюирования бетаина с катионита.

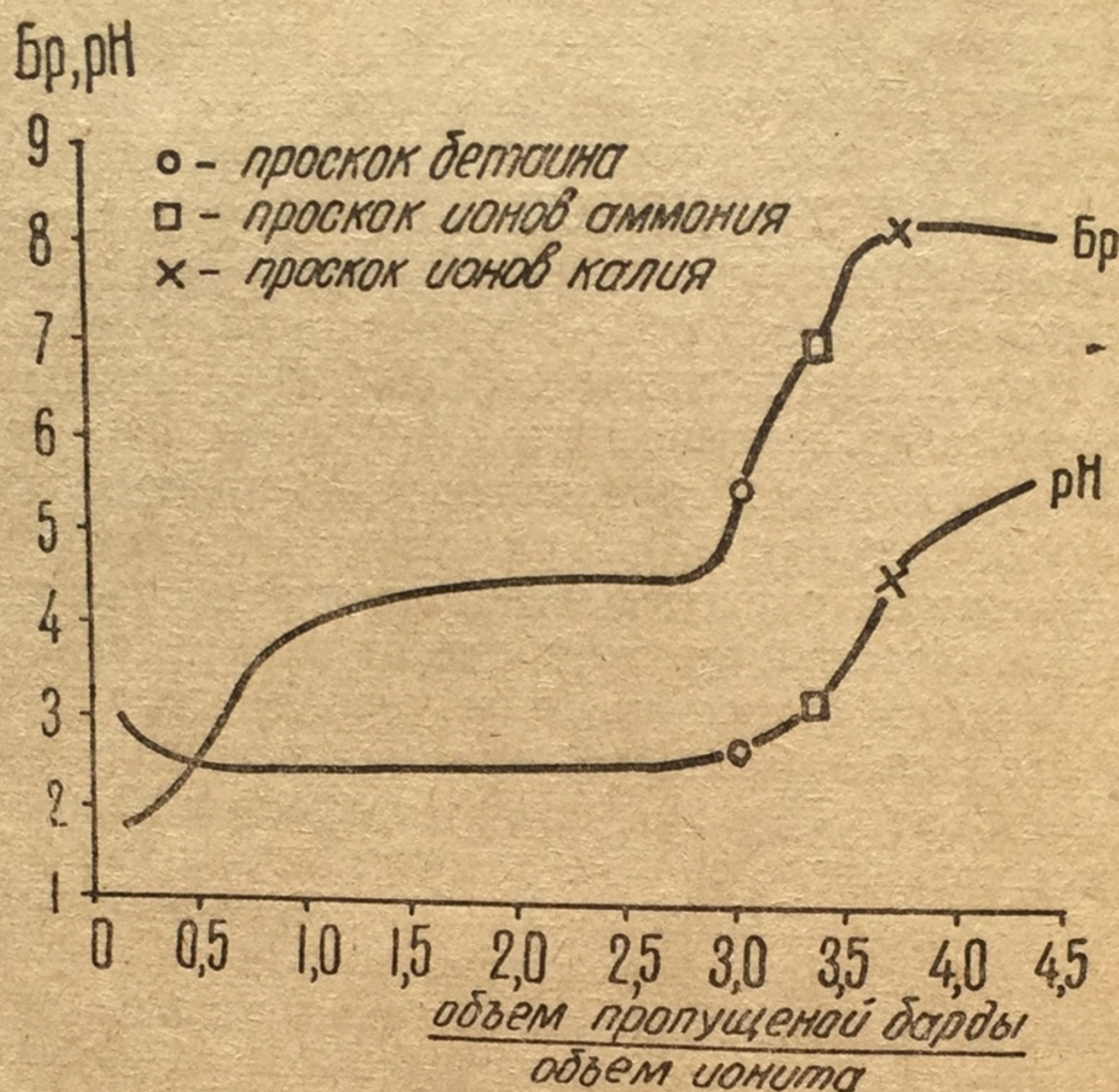


Рис. 15. Кривые пропускания барды через КУ-2 в Н-форме.

В табл. 9 и на рис. 15 приведены показатели пропускания барды через КУ-2 в динамическом цикле.

Таблица 9

Пропускание раствора барды через катионит КУ-2. Бр-8,3; pH-8,3. В растворе установлено наличие NH_4^+ , K^+ , Ca^{++} -ионов

Время отбора, ч и мин	мл	pH	Бр	Реакции на			
				бетаин	NH_4^+	K^+	Ca^{++}
1	2	3	4	5	6	7	8
11—50							
12—00	50	1,75	0,8	—	—	—	—
12—10	50	1,45	1,0	—	—	—	—
12—20	50	1,45	1,5	—	—	—	—
12—30	50	1,50	2,1	—	—	—	—
12—40	50	1,50	2,6	—	—	—	—
12—45	50	1,45	3,0	—	—	—	—

1	2	3
12—51	50	1,4
12—56	50	1,50
13—00	50	1,50
13—05	50	1,40
13—08	50	1,50
13—12	50	1,55
13—17	50	1,55
13—20	50	1,55
13—26	50	1,55
13—32	50	1,55
13—37	50	1,55
13—42	50	1,65
13—47	50	1,95
13—50	50	2,15
14—05	50	2,60
14—10	50	3,35
14—15	50	3,95
14—20	50	4,1
14—25	50	4,35
14—30	50	4,60

Как видно из данных, степень катионита Р... проскок беттина, затем NH_4^+ ... ясно, что слабее в... следующие порции NH_4^+ ... в зависимости от... катионита в колонке, pH-... рованный беттин. Приче... ионов в выходящих раст... сти получения довольно ч... О проскоке беттина суд... Рейнке в кислой ср... 1—2 мл подкисляли

Продолжение таблицы 9

1	2	3	4	5	6	7	8
12—51	50	1,45	3,1	—	—	—	—
12—56	50	1,50	3,3	—	—	—	—
13—00	50	1,50	3,3	—	—	—	—
13—05	50	1,40	3,4	—	—	—	—
13—08	50	1,50	3,4	—	—	—	—
13—12	50	1,55	3,4	—	—	—	—
13—17	50	1,55	3,4	—	—	—	—
13—20	50	1,55	3,4	—	—	—	—
13—26	50	1,55	3,5	—	—	—	—
13—32	50	1,55	3,4	Муть	—	—	—
13—37	50	1,55	3,5	—	—	—	—
13—42	50	1,65	4,4	+	—	—	—
13—47	50	1,95	5,3	+	—	—	—
13—50	50	2,15	5,9	+	+	—	—
14—05	50	2,60	6,9	+	+	—	—
14—10	50	3,35	7,1	+	+	+	—
14—15	50	3,95	7,0	+	+	+	—
14—20	50	4,1	7,0	+	+	+	—
14—25	50	4,35	7,0	+	+	+	—
14—30	50	4,60	7,0	+	+	+	—

Как видно из данных табл. 9, в пропускаемом через первую ступень катионита растворе сначала наблюдается пропуск бетаина, затем NH_4^+ и, если нет Na^+ , то K^+ и Ca^{++} и т. д. Ясно, что слабее всех удерживается катионитом бетаин: следующие порции раствора, содержащие незначительные концентрации NH_4^+ и других ионов при указанных условиях, в зависимости от соотношений объема раствора и катионита в колонке, pH-среды способны вытеснять адсорбированный бетаин. Причем порядок и скорость появления катионов в выходящих растворах свидетельствует о возможности получения довольно чистых аммиачных элюатов бетаина.

О проскоке бетаина судили по характерному осадку с солью Рейнеке в кислой среде: пробу фильтрата в количестве 1—2 мл подкисляли HCl и добавляли несколько капель

раствора рейнеката аммония; при наличии бетаина в пробе элюата появлялся чешуйчатый осадок розового цвета [175—178].

Реактив на ион кальция — концентрированный раствор щавелевой кислоты. Ион натрия определяется по осадку с раствором уранил-ацетата в смеси с уксуснокислым цинком: к 6—8 каплям смеси на часовом стекле добавляется одна капля пропускаемого раствора и в случае наличия иона натрия при слабом натирании палочкой появляется белый осадок. Реактив на ион калия — кобальтинитрит натрия, на аммоний-ион — раствор Несслера.

Для отработки условий элюирования бетаина с КУ-2 и выбора концентрации элюирующего раствора были поставлены специальные опыты.

После обнаружения проскока бетаина пропускание раствора мелассы (барды) прекращалось и колонка промывалась дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумажке. После этого бетаин элюировался смесью водных растворов: 10%-ного углекислого аммония и 10%-ного гидрата окиси аммония в отношении 1 : 1.

За ходом извлечения (элюации) бетаина с ионита следили по реакции с солью Рейнеке и также по рефрактометрическим данным, ибо повышение показателей преломления указывает на повышение концентрации бетаина в элюате.

Действительно, вышеуказанная смесь способна вытеснять бетаин из КУ-2. Однако освобождающаяся при этом углекислота выделяется пузырьками, ионит «вскипает», а это препятствует прохождению раствора. Кроме того, в элюате обнаруживаются ионы калия и натрия, что указывает на способность вышеуказанного элюирующего раствора при рассматриваемой концентрации одновременно вытеснять также калий- и натрий-ионы.

Все это привело к отказу от употребления смеси равных объемов 10%-ных растворов $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и NH_4OH для элюации бетаина с КУ-2.

В следующей серии опытов исчерпывающая элюация бетаина проводилась водными растворами аммиака различной концентрации. В отбираемых бетаиновых порциях элюата определялось наличие ионов кальция, натрия, калия.

Оказалось, что при извлечении бетаина 10%-ным раствором аммиака в элюатах обнаруживаются ионы калия и натрия. Кроме того, употребление при работе таких довольно концентрированных растворов аммиака нежелательно (по соображениям охраны здоровья работающих) и ведет к увеличению расхода материалов на регенерацию катионита и т. д.

Вместе с тем элюирование бетаина 3%-ным раствором аммиака позволяет получать довольно чистые элюаты, свободные от ионов калия и натрия. Однако объем элюатов очень большой, упарка при дальнейшей их переработке с целью выделения бетаина будет требовать большого расхода тепла.

Наиболее концентрированные элюаты бетаина — до 8—10° Бр по рефрактометру, не содержащие ионов калия и натрия, получаются при элюировании 5%-ным раствором аммиака. Но и в этом случае, как и в предыдущих, элюат сильно окрашен, особенно при работе с паточно-спиртовой бардой. Окраска обусловлена в основном гуминовыми веществами, целиком переходящими в элюаты при аммиачной (щелочной) обработке катионита. Но раствор хорошо осветляется при подкислении соляной кислотой до pH 2,5—3. Последнее также указывает на то, что окраска действительно большей частью обусловлена гуминовыми веществами.

На основании этих данных в дальнейшем бетаин с катионита элюировался 5%-ным раствором аммиака, и получение бетаина производилось согласно схемы, описанной в предыдущем параграфе.

Характеристика хлоргидрата бетаина, полученного по этой схеме, показывает, что продукт является высококачественным: содержание золы в чистом ацидоле не выше 0,15% (при допуске до 0,5%), температура плавления +224°.

Нами были проведены работы и по выяснению возможности выделения глутаминовой кислоты, как и бетаина, на катионите КУ-2. В первой серии опытов с чистыми растворами были получены обнадеживающие данные о емкости катионита по отношению к глутаминовой кислоте. Так, емкость КУ-2 при пропускании $\approx 0,25\%$ раствора глутаминовой кислоты с pH 3,57 составляла около 0,2 г-экв/л. Более высокая емкость наблюдалась в случае пропускания смеси глутаминовой кислоты с молочной и уксусной кислотами, когда pH выходящих растворов была ниже 2,5.

Эти данные свидетельствовали о том, что катионит КУ-2 проявляет определенную поглотительную способность по глутаминовой кислоте, что могло быть использовано, как казалось, для улавливания глутаминовой кислоты при пропускании барды и растворов мелассы.

Затем было установлено, что емкость КУ-2 по глутаминовой кислоте при пропускании барды и растворов мелассы — незначительна; фронт глутаминовой кислоты на КУ-2 получается очень размытый, и глутаминовая кислота начинает вымываться из ионита при простой промывке насыщенного катионита дистиллированной водой. Это приводит к тому, что

глутаминовая кислота, «размазанная» по всему объему адсорбента, полностью теряется при дальнейших процессах. Видимо, этим и объясняется то, что получить заслуживающих внимания выходов глутаминовой кислоты из мелассы, и особенно из барды, при этом методе не удалось. Вместе с тем полностью подтвердилась точка зрения, что и в мелассе глутаминовая кислота находится в своей циклической форме — в виде пироглутаминовой кислоты. Последняя не дает нингидриновой реакции, является довольно сильной кислотой с ясно выраженными кислотными свойствами и не улавливается катионитом КУ-2. Следовательно, для улавливания глутаминовой кислоты на катионите исходный продукт должен быть прогидролизован. В случае мелассы — это приведет к полной потере сахарозы и, разумеется, такая схема не может быть принята в промышленности, а в случае переработки вторичных отходов после извлечения сахарозы — это приводит к необходимости предварительного концентрирования барды или щелока путем упаривания для кислотного или щелочного гидролиза в дальнейшем сгущенных продуктов, что исключает или делает бессмысленным применение для получения бетаина и глутаминовой кислоты ионообменной схемы вообще.

Кроме того, низкие значения рН, выходящих из колонок с КУ-2 растворов мелассы, приводят к инверсии и потере части сахарозы, как таковой. Для сокращения инверсии сахарозы путем освобождения деминерализованных растворов мелассы от анионов кислот — необходимо пропускать растворы через анионит и, следовательно, при переработке меласс и других сахаросодержащих продуктов все равно должна остаться двухступенчатая схема катионит — анионит.

Все вышеизложенное и сравнительно низкая емкость катионита КУ-2 по глутаминовой кислоте — примерно в 5 раз ниже, чем по NaCl — привело к отказу от одноступенчатой катионитовой схемы для извлечения глутаминовой кислоты и бетаина, хотя в принципе осуществление такой схемы для выделения аминокислот (монокарбоновых особенно) — вполне возможно и может быть оправдано.

Как уже отмечалось, наилучшей поглотительной способностью по отношению к слабым кислотам обладает выпускаемый отечественной промышленностью ЭДЭ-10П [168, 169]. Глутаминовая и пироглутаминовая кислоты являются как раз слабыми кислотами, способными, особенно при высоких рН, хорошо поглощаться этим анионитом.

Для снятия глутаминовой кислоты могут быть использованы серная или уксусная — не такие агрессивные и опасные, но также доступные и распространенные, как соляная.

Уксусная ки
генерирована и
могут быть до
важно также,
[75—180] для эл
позволяет диффе
других аминок
дальнейшие проц
жение усложняетс
кислоты при уксусно
Первая серия о
ности и условий у
особенно пироглут
схемы получения г
других элюатов.

Схема проведен
ющие:

Раствор меласс
ность — 62,2%,
(у) подвергался ион
анионит.

Процесс обработ
аминическом цикле
до проскока на к
миновой кислоты. Пр
дальнейшее пр
отключаются и
водой до слабости
бумажке. Зат
схеме, а с аниони
миновая кислоты с
концентрации.

Элюаты отбиралис
брикс — Бр, пол
Пироглутаминовой
левый вращением
на ход элюиров
и барде почти от
глутаминовая кис
результаты и ход эл
в табл. 10, а 0,5
ответственно на рис. 16
споставление получ
кислота при опреде

Уксусная кислота, кроме того, может быть полностью регенерирована и возвращена в производство, расход и потери ее могут быть доведены таким образом до минимума. Немаловажно также, что применение уксусной кислоты [172, 173, 175—180] для элюирования с анионита глютаминовой кислоты позволяет дифференцированное ее извлечение и отделение от других аминокислот, что значительно облегчает и упрощает дальнейшие процессы выделения и очистки продуктов. Положение усложняется тем, что поведение пироглутаминовой кислоты при уксуснокислом элюировании совершенно неясно.

Первая серия опытов была посвящена выяснению возможности и условий уксуснокислого элюирования глютаминовой и особенно пироглутаминовой кислоты с ЭДЭ-10П и отработке схемы получения глютаминовой кислоты из уксуснокислых или других элюатов.

Схема проведения и результаты первой серии опытов следующие:

Раствор мелассы (Бр — 14,8°, сахар — 9,2%, доброкачественность — 62,2%, глютаминовая кислота — 5,75% по несахару) подвергался ионообменной обработке по схеме катионит—анионит.

Процесс обработки — последовательный, периодический в динамическом цикле, т. е. раствор пропускается через колонны до проскока на катионите бетаина, на анионите — глютаминовой кислоты. При обнаружении проскока указанных веществ дальнейшее пропускание растворов прекращается, колонки отключаются и ставятся на промывку дистиллированной водой до слабокислой реакции по универсальной индикаторной бумажке. Затем бетаин извлекается по вышеописанной схеме, а с анионита элюируется глютаминовая и пироглутаминовая кислоты с применением уксусной кислоты разной концентрации.

Элюаты отбирались порциями по 50 мл, в них определялись брикс — Бр, поляризация — П сахариметром и рН со стеклянным электродом.

Пироглутаминовая (пирролидонкарбоновая) кислота обладает левым вращением, и данные о поляризации могут указывать на ход элюирования этой кислоты, тем более, что в мелассе и барде почти отсутствует, как уже известно, ациклическая глютаминовая кислота, обладающая правым вращением.

Результаты и ход элюирования 3 н. уксусной кислотой приведены в табл. 10, а 0,5 н. уксусной кислотой — в табл. 11 и соответственно на рис. 16 и 17.

Сопоставление полученных данных показывает, что уксусная кислота при определенных концентрациях вытесняет ряд

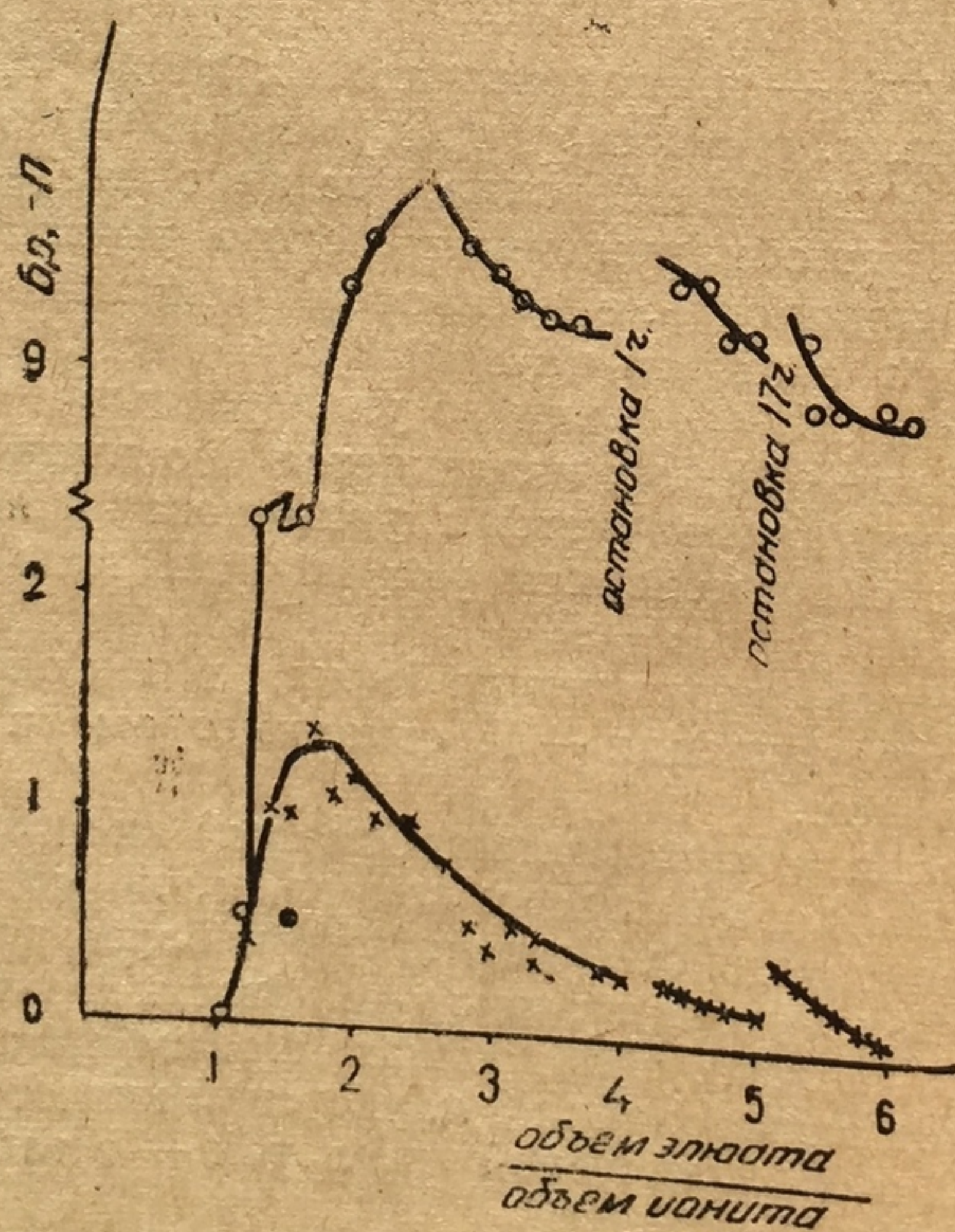
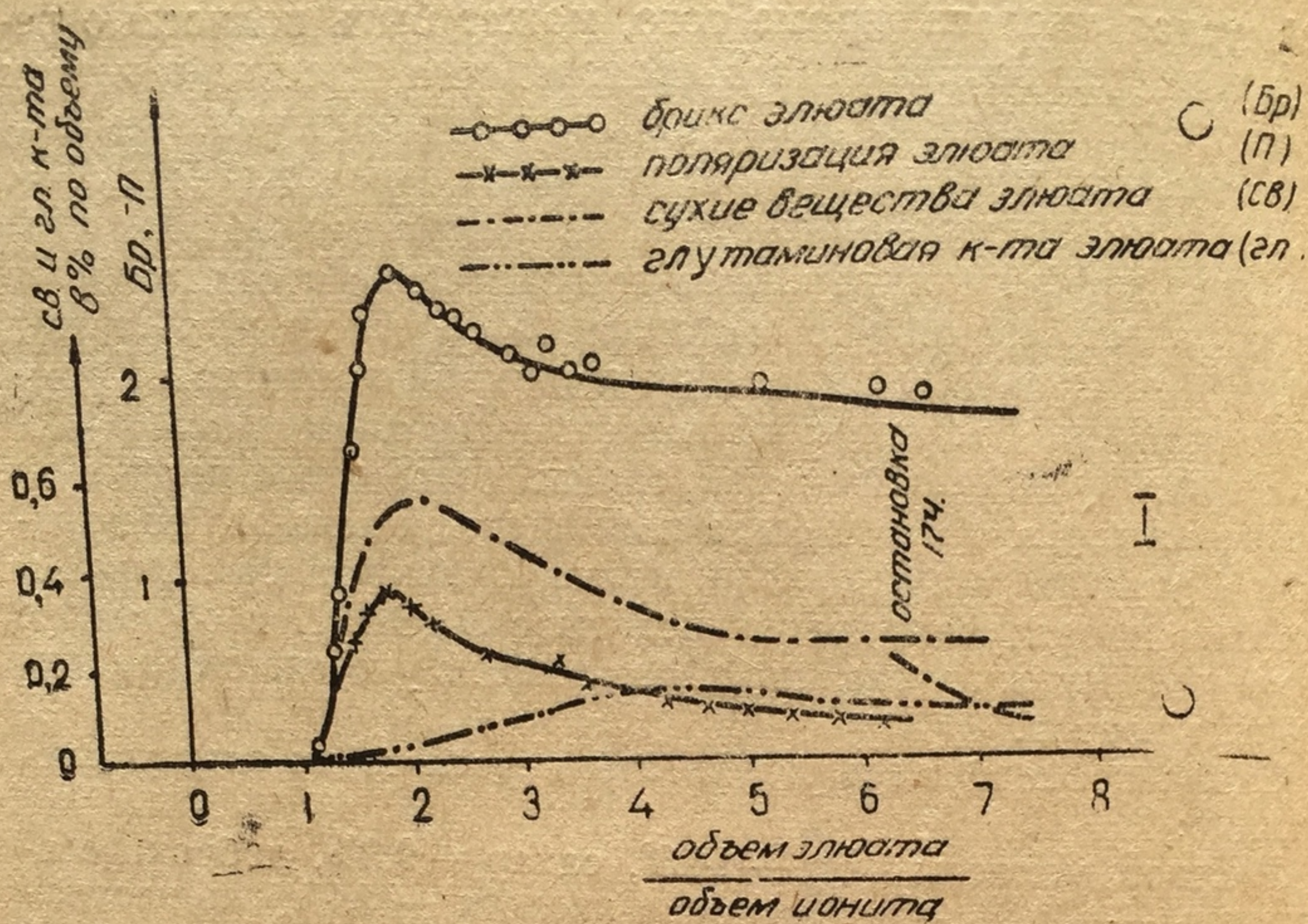


Рис. 16-17. Элюирование кислот мелассы с анионита растворами уксусной кислоты.
 I—0,5 н раствором уксусной кислоты;
 II—3,0 н раствором уксусной кислоты.

Элюировани

Содержание сухих веществ, °Бр	Поляризация
0,1	0
0,1	0
0,1	0
0,1	0
0,1	0
0,1	0
0,5	-0,4
3,5	-1,0
6,5	-1,0
8,4	-1,4
9,2	-1,2
9,4	-1,3
9,6	-1,0
9,8	-1,0
9,9	-1,1
9,8	-0,8
9,6	-0,5
9,5	-0,4

кислот, уловленных ио...
 Причем, 3 н. уксусная...
 в большей мере, ч...
 изменение всех тре...
 300 мл элюата, макс...
 — 1,4 ед., а во...
 поляризация л...
 На основании поляри...
 в первом опыте по...
 элюирована 1,5 л 3 н. у...
 на элюировани...
 оставалось еще...
 К этому же...
 бриксы элк...
 на то, что...
 уксусн...
 при эл...
 уксусной кислоты

Таблица 10

Элюирование кислот с анионита ЭДЭ-10П 3 н раствором уксусной кислоты

№ проб	Содержание сухих веществ, °Бр	Поляризация, П	pH	№ проб	Содержание сухих веществ, °Бр	Поляризация, П	pH
1	0,1	0	3,1	19	9,4	—0,5	2,0
2	0,1	0	3,1	20	9,3	—0,5	2,0
3	0,1	0	3,1	21	9,3	Не опр.	2,0
4	0,1	0	3,1	22	Не опр.	»	2,0
5	0,1	0	3,1	23	»	»	2,0
6	0,1	0	3,1	24	9,5	»	2,0
7	0,5	—0,4	2,75	25	9,6	»	2,0
8	3,5	—1,0	2,35	26	9,5	»	2,0
9	6,5	—1,0	2,2	27	9,5	»	2,0
10	8,4	—1,4	2,0	28	9,3	»	2,0
11	9,2	—1,2	2,05	29	9,3	»	2,0
12	9,4	—1,3	2,05	30	9,2	»	2,0
13	9,6	—1,0	2,0	31	9,4	—0,4	2,45
14	9,8	—1,0	2,0	32	9,0	—0,2	2,2
15	9,9	—1,1	2,0	33	9,0	—0,3	2,1
16	9,8	—0,8	2,0	34	9,0	—0,3	2,1
17	9,6	—0,5	2,0	35	9,0	—0,15	2,2
18	9,5	—0,4	2,0	36	9,0	—0,1	2,2

кислот, уловленных ионитом ЭДЭ-10П из растворов мелассы. Причем, 3 н. уксусная кислота обладает способностью вытеснять в большей мере, чем 0,5 н. Так (табл. 10), в первом случае изменение всех трех показателей наблюдается после отбора 300 мл элюата, максимальная величина поляризации достигает — 1,4 ед., а во втором — после отбора 350 мл, максимальная поляризация лишь — 0,9.

На основании поляризационных данных можно считать, что в первом опыте пирролидонкарбоновая кислота была элюирована 1,5 л 3 н. уксусной кислоты, во втором — после расхода на элюирование 2,25 л 0,5 н. уксусной кислоты на анионите оставалось еще значительное количество извлекаемой кислоты. К этому же заключению приводят данные измерений pH.

Увеличение бrikса элюатов после остановки на 17 ч (рис. 16 и 17) указывает на то, что скорость обмена очень мала, но несколько увеличивается, как и следовало ожидать, с повышением концентрации уксусной кислоты.

Анализ проб при элюировании глутаминовой кислоты 0,5 н. уксусной кислотой показали, что из 0,508 г сухого остат-

Таблица 11

Элюирование кислот с анионита ЭДЭ-10П 0,5 н. раствором
уксусной кислоты

№ проб	Содержа- ние сухих веществ, °Бр	Поляри- зация, П	pH	№ проб	Содержание сухих ве- ществ, °Бр	Поляри- зация, П	pH
1	0	0	4,0	23	1,9	—0,4	2,35
2	0,1	—0,1	3,4	24	1,9	—0,3	2,37
3	0,1	—0,1	3,4	25	1,9	—0,3	2,37
4	0,1	—0,1	3,65	26	1,9	—0,3	2,42
5	0,1	—0,1	3,80	27	1,9	—0,3	2,42
6	0,1	—0,1	3,50	28	1,9	—0,3	2,42
7	0,1	—0,1	3,0	29	1,9	—0,3	2,42
8	0,6	—0,4	2,65	30	1,9	—0,3	2,42
9	1,2	—0,6	2,5	31	1,9	—0,3	2,42
10	2,0	—0,8	2,5	32	1,8	—0,2	2,38
11	2,4	—0,9	2,35	33	1,8	—0,2	2,42
12	2,5	—0,8	2,35	34	1,8	—0,2	2,42
13	2,4	—0,7	2,35	35	1,8	—0,2	2,42
14	2,3	—0,6	2,35	36	1,8	—0,2	2,42
15	2,3	—0,6	2,35	37	1,8	—0,2	2,42
16	2,2	—0,6	2,35	38	1,8	—0,2	2,42
17	2,1	—0,5	2,35	39 ¹	1,8	—0,4	2,83
18	2,1	—0,5	2,35	40	1,7	—0,3	2,48
19	2,0	—0,5	2,35	41	1,7	—0,25	2,48
20	2,1	—0,5	2,35	42	1,7	—0,25	2,48
21	2,0	—0,4	2,35	43	1,7	—0,25	2,48
22	2,0	—0,4	2,35	44	1,7	—0,25	2,48
				45	1,7	—0,20	2,48

ка в 100 мл элюата лишь 13% составляют глутаминовую кислоту. Остальные 87% представлены другими кислотами, вытесненными из анионита 0,5 н. уксусной кислотой.

Разделение смеси аминокислот элюата электрофорезом на бумаге показало, что кроме (пиро-) глутаминовой кислоты в растворе находятся аспарагиновая и другие аминокислоты, выраженные тремя пятнами, лежащими за пятном глутаминовой кислоты. Было выяснено также, что 0,5 н. уксусная кислота элюирует лишь незначительное количество пироглутаминовой кислоты. Кроме этих аналитических данных, были получены также данные количественного выделения глутаминовой кислоты из 0,5 н. и 3 н. уксуснокислых элюатов. Для этого раствор мелассы с содержанием 22,5% сухих веществ сначала пропускать через колонку с катионитом КУ-2 — для освобождения от катионов и бетаина, затем — через ЭДЭ-10П —

¹ Пробы отобраны после остановки элюирования на 17 ч.

1	2,35
3	2,37
3	2,37
3	2,42
3	2,42
3	2,42
3	2,42
3	2,42
3	2,42
3	2,42
0,2	2,38
0,2	2,42
0,2	2,42
0,2	2,42
0,2	2,42
0,2	2,42
0,2	2,42
0,4	2,83
0,3	2,48
0,25	2,48
0,25	2,48
0,25	2,48
0,25	2,48
0,20	2,48

иновую кис-
лотами, вы-

офорезом на
зой кислоты,
минокислоты,
м глутамино-
сусная кисло-
роглутамино-
были получе-
глутаминовой
Для этого
цеств сначала
— для осво-
3 ЭДЭ-10П —

7 ч.

для улавливания глутаминовой, пироглутаминовой и сопутствующих кислот. Полностью насыщенный кислотами анионит промывался дистиллированной водой до слабокислой реакции по индикаторной бумаге.

После этого кислоты с анионита ЭДЭ-10П элюировались.

Ход элюирования контролируется по нингидриновой реакции, для чего порции элюата по 3—5 мл осветляются активированным углем, фильтруются. Одна часть фильтрата нейтрализуется двууглекислым натрием и в нейтральный раствор добавляется несколько капель 1%-ного спиртового раствора нингидрина (210); смесь нагревается до появления первых пузырьков. Затем при остывании в растворе проявляется характерное для аминокислот с нингидрином фиолетово-красное окрашивание в первых порциях — средней интенсивности, в последующих — меньшей интенсивности и, наконец, окрашивание не проявляется.

Пробы элюата исследуются на нингидриновую реакцию также после гидролиза. Для этого ко второй части осветленного раствора (≈ 2 мл) добавляется 2—3 капли концентрированной соляной кислоты, затем раствор кипятится в течение 5 мин, охлаждается, нейтрализуется и в нем определяется нингидриновая реакция.

Интенсивность окраски в элюатах после гидролиза значительно выше. Это указывает на наличие в них пирролидонкарбоновой кислоты. Кроме того, пробы элюата с отрицательной нингидриновой реакцией до гидролиза после него дают реакцию положительную.

Элюирование 3 н. уксусной кислотой продолжается до почти отрицательной реакции на нингидрин после гидролиза.

Собранные с четырех колонок уксуснокислые элюаты упариваются на водяной бане под разрежением до $B_r = 50^\circ$, конденсат от упаривания (средняя проба) представляет 2,73 н. раствор уксусной кислоты.

В сгущенный элюат добавляется концентрированная соляная кислота до рН 0,2, смесь кипятится в течение 4 ч.

После охлаждения и нейтрализации до рН 3,15 к гидролизату добавляется глутаминовая затравка (5—10 растертых кристаллов) и ставится в холодильник на кристаллизацию. Примерно после 18-часового стояния во всей массе раствора выделяются кристаллы глутаминовой кислоты.

Полученная сильно окрашенная кристаллическая масса отделяется от маточника и перекристаллизовывается. Готовый продукт — глутаминовая кислота — представляет собой белую мелкокристаллическую массу с характерными органолептическими данными.

По этой же схеме проводятся опыты с элюированием кислот с анионита 0,5 н. уксусной кислотой. Так, 1500 мл раствора мелассы с содержанием 0,304 г глутаминовой кислоты в 100 мл пропускается через катионит и анионит. Выходящий из анионита раствор не содержит глутаминовой кислоты — получается отрицательная нингидриновая реакция. Следовательно, анионитом из раствора мелассы уловлено: $\frac{1500 \cdot 0,304}{100} = 4,56$ г глутаминовой (пироглутаминовой) кислоты.

Собранный с анионита элюат — 1500 мл имеет следующий состав: Бр=1,7°, глутаминовой кислоты — 0,047 г в 100 мл раствора, сухого остатка — 0,1836 г в 100 мл раствора, поляризация — 0,3; и при элюировании 0,5 н уксусной кислотой снято с ионита: $\frac{1500 \cdot 0,047}{100} = 0,705$ г, т. е. всего лишь 15,5%.

Таким образом, для полного извлечения уловленной анионитом глутаминовой кислоты требуется примерно шестикратное по отношению к раствору мелассы или семикратное — к объему ионита количество 0,5 н. уксусной кислоты.

Собранное однократное количество элюата после упаривания, гидролиза, осветления активированным углем, повторного упаривания и нейтрализации имеет вес 10,377 г, содержит 3,7% глутаминовой кислоты (суммарно в осадке и маточном растворе) и 52,84% — сухих веществ.

Следовательно, 49,14% сухих веществ элюата составляют другие кислоты, уловленные анионитом и вытесненные из него 0,5 н. раствором уксусной кислоты.

В следующей серии опытов изучалось содержание (движение) глутаминовой кислоты в продуктах и полупродуктах при извлечении ее из мелассы по схеме катионит—анионит. Для этого навеска мелассы с известным содержанием глутаминовой кислоты разбавляется дистиллированной водой до бrixса 14,8° и отфильтровывается через подготовленный слой активированного угля. Фильтрат пропускается через иониты и на ЭДЭ-10П поглощается глутаминовая кислота. Последняя элюируется сначала 0,5 н. уксусной кислотой с получением уксуснокислого элюата, затем производится промывка и регенерация 1 н. NaOH; нейтральный регенерат собирается до появления щелочной реакции. Последующие щелочные порции регенерата анионита выбрасываются.

Полученные элюаты обрабатываются описанным ранее способом и употребляются для получения свободной глутаминовой кислоты.

Данные этих опытов приведены в табл. 12.

Из данных та
(№ 3) переходит
миновой, а верне

Получение глутами

Наименование
продукта

1. Меласса
2. Раствор мелассы п
КУ-2
3. Элюат уксуснокисл
упаренный
4. Регенерат нейтраль
упаренный
5. Получено техническ
глутаминовой кислот
из продукта № 4
6. Получено чистой гл
миновой кислоты

роглутаминовая кис
при обработке анио
рассматриваемом оп
лучено 73,3% чистой
На всех этапах в
лись, кроме электро
плавления, содержа
ческим (рис. 18) и ф
Так, характерист
сравнение наших д
показывают, что
ствует ТУ:

Показатели:
Температура
ления — пла

Поляризация — [α]_D
Содержание глута
кислоты по
формальному тит-
рованию —

Общего азота —
Таким образом, на
данных табл. 10, 11 и

Из данных табл. 12 видно, что в уксуснокислый элюат (№ 3) переходит очень незначительная часть — 0,307% глутаминовой, а вернее, пироглутаминовой кислоты. Почти вся пи-

Таблица 12

Получение глутаминовой кислоты из мелассы ионообменным способом

№ п.п.	Наименование продукта	Количество в г	Определено глутаминовой кислоты электрофорезом		Содержание глутаминовой кислоты от введенного в %
			%	г	
1.	Меласса	1500	1,7	25,5	100
2.	Раствор мелассы после КУ-2	8800	0,29	25,5	100
3.	Элюат уксуснокислый, упаренный	449,2	0,307	1,4	5,5
4.	Регенерат нейтральный, упаренный	307,7	Анализы не удались		
5.	Получено технической глутаминовой кислоты из продукта № 4	24,8	—	—	—
6.	Получено чистой глутаминовой кислоты	—	—	18,7	73,3

роглутаминовая кислота переходит в нейтральный регенерат при обработке анионита 1 н. NaOH и извлекается из него. В рассматриваемом опыте из этого нейтрального регенерата получено 73,3% чистой глутаминовой кислоты.

На всех этапах выделяемые продукты идентифицировались, кроме электрофореза, путем определения температуры плавления, содержания азота, поляризации, потенциометрическим (рис. 18) и формольным титрованием [174].

Так, характеристика глутаминовой кислоты (табл. 12) и сравнение наших данных с требованиями технических условий показывают, что полученный нами продукт вполне соответствует ТУ:

Показатели:	Наш продукт	Требуется ТУ
Температура плавления —	189—190°	не ниже 189°
Поляризация — $[\alpha]_D^{20} =$	+30,6	от +30 до +32,5
Содержание глутамин. кислоты по формольному титрованию —	93,6—94,0%	от 94 до 100%
Общего азота —	9,6%	от 9,4 до 9,65%

Таким образом, на основании анализа вышеизложенных данных табл. 10, 11 и рис. 16—17 об уксуснокислом элюиро-

ются почти все аминокислоты, имеющиеся в насыщенном анионите, за исключением пироглутаминовой кислоты. Электрофоретический анализ нейтральных щелочных регенератов (табл. 12) подтверждает это. Следовательно, элюирование уксусной кислотой для извлечения глутаминовой кислоты, на наш взгляд, нецелесообразно прежде всего из-за необходимости в дальнейшем упарки для концентрирования больших объемов уксуснокислых элюатов. Однако такое элюирование может оказаться целесообразным при необходимости отделения пироглутаминовой кислоты от прочих аминокислот мелассы. При этом уксуснокислые элюаты могут быть использованы для выделения других аминокислот мелассы.

Применение схемы с уксуснокислым элюированием возможно для предварительного выделения с анионита других сопутствующих (и мешающих) аминокислот барды и мелассы.

Последующее элюирование пироглутаминовой кислоты раствором другой, более сильной, чем уксусная, кислоты даст возможность получить наиболее чистые глутаминовые продукты.

Исследования, подобные указанным, позволили разработать изложенную в предыдущем разделе технологическую схему получения глутаминовой и других аминокислот, хлористых солей бетаина и холина из барды и очищенных сахарных соков при комплексной химической переработке мелассы.

Определение глутаминовой кислоты

Анализ аминокислотного состава продуктов свеклосахарного производства общепринятыми современными методами представляет определенные трудности прежде всего из-за высокой концентрации в этих продуктах сахаров и сравнительно малого содержания глутаминовой кислоты в смеси с другими аминокислотами. Поэтому разработаны специальные хроматографические методы анализа аминокислотного состава применительно к сахаросодержащим экстрактам из растений и продуктам свеклосахарного производства.

Таковы определения методами колоночной, адсорбционной [179—180, 188—190], бумажной хроматографии [191—194], а в последнее время — путем их сочетания с микробиологическими методами [195]. Хроматографические методы, благодаря своей высокой точности и возможности с их помощью разделять, выделять индивидуальные вещества из сложных смесей, широко используются в научных целях и не могут быть пока заменены никакими другими методами. Однако они очень длительны, сложны и требуют высокой квалификации эксперимен-

татора, не могут быть широко использованы для целей контроля производственных процессов в заводских условиях. Исключение представляют, на наш взгляд, весьма изящные методы радиальной хроматографии, они очень просты, доступны в аппаратном оформлении и могут быть применены в аналитических работах и как экспресс-методы.

Наиболее подходящими для практических целей являются методы разделения веществ в электрическом поле — электрофорез [196—201].

Сущность электрофоретических методов разделения и выделения веществ, в частности, аминокислот, заключается в том, что определенный объем смеси или гидролизата, нанесенный на полоску бумаги, насыщенную буферным раствором, разделяется в атмосфере паров растворителя в электрическом поле. В зависимости от заряда аминокислоты в буферном растворе с заданным рН-среды, разделяемые вещества перемещаются или к аноду, или к катоду. И в этом случае для количественного определения веществ (аминокислот) можно воспользоваться, после элюации окрашенных или неокрашенных пятен, одним из общеизвестных методов анализа (титрование, микроопределение количества азота, колориметрирование, фотометрирование и т. д.). Общие принципы электрофореза на бумаге и метод Виланда-Фишера [197] были использованы Шнейдером, Рейнфельдом и другими [202—209] для идентификации и количественного определения аминокислот в продуктах сахарной промышленности — соках, сиропах и мелассе.

В наших исследованиях количественные определения глутаминовой кислоты проводились по электрофоретическому методу Шнейдера, Рейнфельда и Мюллера [203] с некоторыми нашими модификациями в части определения концентрации глутаминовой кислоты, внесенными в процессе освоения методики, о чем будет сказано ниже.

Ввиду того, что основная часть глутаминовой кислоты находится в мелассе в своей циклической модификации [160, 161], которая не обнаруживается нингидрином, проводится гидролиз мелассы: к навеске мелассы в 25 г в колбе на 100 мл добавляется 66,7 мл концентрированной HCl, затем объем доводится водой до 100 мл.

Смесь хорошо перемешивается и колба с обратным холодильником ставится на гидролиз в водяную баню. Продолжительность гидролиза — 8 ч. По истечении этого времени раствор отфильтровывается от осадка и из 5 мл гидролизата под вакуумом отгоняется HCl, затем раствор переносится количественно в мерную колбу и объем доводится до 50 мл. Этот раствор используется для дальнейших определений.

Вместо длительного процесса отгонки под вакуумом соляную кислоту можно нейтрализовать, но разделение и проявление электрофореграмм в этом случае проходят хуже, и при научно-исследовательских работах лучше пользоваться отгонкой. В заводских же лабораториях для целей контроля вполне пригоден первый путь. Электрофорез гидролизата мелассы при $\text{pH } 3,8$ позволяет выделить группу нейтральных и группу основных аминокислот, аспарагиновую, глутаминовую и γ -аминомасляную кислоты в виде индивидуальных аминокислот. Электрофорез проводился нами на аппарате ЭФА-1, бумага — Ленинградской бумажной фабрики № 2.

На стартовые линии полос хроматографической бумаги 4×40 см наносится микропипеткой (цена деления $0,001$ мл) определенный объем исследуемого раствора, содержащий ≈ 10 — 20 γ -глутаминовой (каждой амино-) кислоты. Полоски помещаются в камеру на подставке таким образом, чтобы концы полос были опущены в лодочки с буферным раствором; затем полоски сильно смачиваются путем дополнительного опрыскивания буферным раствором из пульверизатора; камера герметически закрывается; установка подключается в сеть.

Буферный раствор с $\text{pH } 3,8$ готовится из 845 мл $1,5$ н $\text{CH}_3\text{COOH} + 155$ мл $0,2$ н CH_3COONa .

Режим работы электрофоретической установки:

$V = 950$ — 1000 в;

$I = 40$ — 50 ма при включении двух камер;

$V = 950$ — 1000 в;

$I = 20$ — 25 ма при включении одной камеры;

продолжительность электрофоретического разделения — 2 ч.

По окончании электрофореза полоски вынимаются из камеры, укрепляются на деревянной рамке, подсушиваются теплым воздухом из вентилятора «Ветерок» и обильно смачиваются раствором нингидрина для проявления аминокислот. Раствор нингидрина готовится следующим образом: 1 г нингидрина + $0,1$ г SnCl_2 в 100 мл 90° -ного этилового спирта [210]. Обычно после электрофореза получают несколько (до 10) фореграмм. Для их проявления в фарфоровые чашечки наливают по 10 мл раствора нингидрина и протаскивают через раствор полоски фореграмм. Раствор нингидрина вторично не используется. При такой обработке (протаскивании через раствор) происходит размазывание пятен аминокислот, поэтому обработка раствором нингидрина производилась нами путем опрыскивания горизонтально натянутых на деревянную рамку полос, затем рамка помещалась в сушильный шкаф, снабженный водяной рубашкой. В случае отсутствия

таковой на нижнюю полку шкафа ставится большая фарфоровая чашка с нагретой до кипения водой — для создания влажной атмосферы в сушильном шкафу. Фореграммы выдерживаются в шкафу при 90° — 15 мин. В результате на фореграммах выступают пятна аминокислот. Как известно, глутаминовая и γ -аминомасляная кислоты окрашиваются нингидрином в красновато-синий цвет, аспарагиновая кислота окрашивается в чернильно-синий цвет, который на воздухе становится грязно-синим.

Концентрация вещества на фореграмме может быть определена с помощью регистратора, входящего в комплект прибора ЭФА-1. Однако, как оказалось, этот регистратор не может быть применен для количественного определения глутаминовой кислоты, так как даже при пропуске через него промасленной хроматографической бумаги без пятен аминокислот он дает кривую с максимумами, что делает невозможным определение концентрации аминокислот по их площади.

Поэтому нами была проведена разработка методики количественного определения глутаминовой кислоты в элюате про-

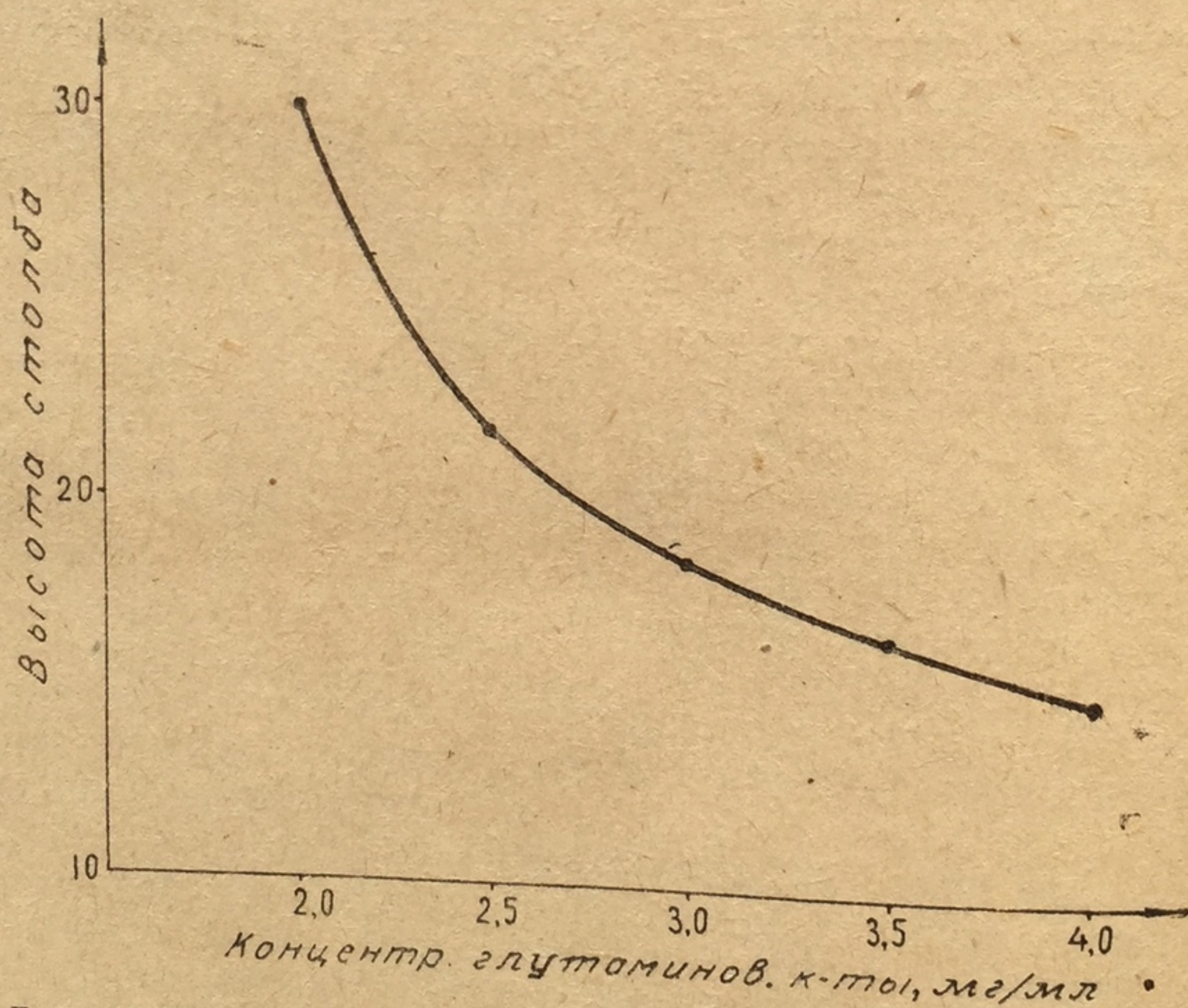


Рис. 19. Градуировочная кривая для определения глутаминовой кислоты колориметрическим методом на колориметре КОЛ-1 (высота столба стандартного раствора при $C=5 \cdot 10^{-4}$ — 20).

явленных пятен на фореграммах. Для этого пятна на фореграммах вырезались и экстрагировались: а) дистиллированной водой, б) 50%-ным этиловым спиртом, в) 5%-ным водным ацетоном.

Лучшие результаты показали элюаты с дистиллированной водой: окраска получается более устойчивой и достаточно интенсивной. При экстрагировании 50%-ным спиртом окраска получается слабой, а 5%-ным ацетоном — очень неустойчивой. Поэтому дальнейшие работы по определению количества глутаминовой кислоты проводились с водными элюатами окраски пятна; для этого в пробирку кладется вырезанный кусок электрофореграммы с пятном шириной 2—3 см и заливается 10 мл дистиллированной воды. Пробирки закрываются пробками и помещаются на 1—2 мин в кипящую водяную баню; затем растворы в пробирках быстро охлаждаются; содержимое их перемешивается, выливается в кювету колориметра, и проводится колориметрирование.

Таблица 13

Данные для построения градуировочной кривой при определении глутаминовой кислоты

Колич. глутаминовой кислоты мг/мл					Примечание
20	25	30	35	40	
высота столба раствора					
29,8	21,7	19,7	17,0	14,7	Станд. р-р фиолетовых чернил $C=5 \cdot 10^{-4} \%$ $H=20$
32,4	21,9	18,8	17,0	14,8	
32,1	19,6	17,0	15,4	15,2	
32,8	23,3	18,8	16,7	15,5	
31,5	21,5	18,7	15,3	13,0	
30,5	22,2	17,3	16,3	14,3	
28,3	21,4	18,9	17,4	17,1	
33,1	21,9	19,8	16,8	15,1	
31,0	25,3	21,7	19,8	18,7	
31,5	20,4	17,0	15,9	15,1	
31,1	22,0	18,7	17,3	13,9	
30,5	21,6	17,3	16,7	15,5	
30,0	21,6	18,2	16,7	13,3	
30,8	22,0	17,9	15,4	13,7	
31,5	23,0	19,7	17,6	15,6	
Среднотопографические значения.					
31,1	21,9	18,7	16,7	15,1	

Мы пользовались в своей работе колориметром КОЛ-1 и суммарной градуировочной кривой рис. 19, построенной по среднетопографическим данным табл. 13 и градуировочным кривым.

В соответствии с колориметрическими данными, по суммарной градуировочной кривой находится концентрация глутаминовой кислоты в исследуемом растворе.

В качестве примера рассмотрим расчет (по данным колориметрирования — табл. 14) концентрации глутаминовой кислоты в разовой пробе мелассы Токмакского сахарного завода за январь 1959 г. и барде Кара-Балтинского спиртового завода.

Таблица 14

Данные колориметрирования

Количество мл в пятне	Высота столба окрашенной жидкости в колориметре					Средняя топо- графическая высота Нх	Высота столба 5—10—40%-го раствора чер- нил
0,025	17,5	17,6	18,0	17,0	17,6	17,6	10
0,030	13,3	12,7	12,0	13,6	12,9	12,9	
0,035	10,8	10,6	12,0	11,6	11,3	11,3	
0,040	11,0	10,2	10,1	9,8	9,9	10,1	
0,025	35,0	35,2	36,0	35,0	34,9	35,0	20
0,030	25,6	26,4	25,7	25,0	26,2	25,7	
0,035	24,5	24,4	25,0	24,8	25,0	24,8	
0,040	22,8	22,8	22,7	23,0	22,6	22,8	

Расчет: 0,030 мл соответствует высота Нх столба исследуемого раствора (ср. арифметич. значение при высотах столбов стандартн. р-ра чернил 10 и 20)

$$\frac{12,9 \cdot 2 + 25,7}{2} = 25,7$$

Концентрация глутаминовой кислоты 22,8 по градуировочной кривой

0,035 мл

"

$$\frac{11,3 \times 2 + 24,8}{2} = 23,7$$

23,7 γ

0,040 мл

"

$$\frac{10,1 \times 2 + 22,8}{2} = 21,5$$

25,7 γ

и т. д.

Таким образом, в 0,030 мл гидролизата — 0,0000225 г глутаминовой кислоты.

Так как гидролиз
нужно умножить на
На гидролиз был
табл. 6); в навеске 2
сахаров (НС) : 10
25 — Хнс

Следовательно, г
мелассы будет:

Таким же образом
кислоты в параллель
гидролизата в пятне
табл. 14. При 0,035
4,2% глутаминовой к
Содержание глута
3-х определений):

Определение и ра
барде проводится
ит на кипящей водя
конечной концентра
179+H₂O до 100 мл
лизат отфильтровыв
вакуумом отгоняется
разом гидролизат пер
бу, и объем доводитс
для электрофоретиче
миновой кислоты (таб
Из данных табл. 1
исимое на хроматог
случае анализа б
той). Это вызвано
маленькая на
кратно, об
барде значительн
Дальнейшие

$$\begin{aligned} & \text{в } 100 \text{ — } x \\ & x = \frac{0,00225}{0,03} = 0,075 \text{ г.} \end{aligned}$$

Так как гидролизат был разбавлен в 5 раз, это количество нужно умножить на 5, т. е. $0,075 \times 5 = 0,375 \text{ г.}$

На гидролиз была взята меласса, в которой 31% несахара (табл. 6); в навеске 25 г мелассы несахаров (НС) : 100—31
25 — $X_{\text{НС}}$

$$X_{\text{НС}} = \frac{31 \cdot 25}{100} = 7,75 \text{ г.}$$

Следовательно, глутаминовой кислоты от веса несахаров мелассы будет:

$$\frac{0,375 \times 100}{7,75} = 4,84\%.$$

Таким же образом рассчитано содержание глутаминовой кислоты в параллельных опытах при других количествах гидролизата в пятне и колориметрических данных согласно табл. 14. При 0,035 мл определено 4,51% и при 0,040 мл — 4,2% глутаминовой кислоты от веса несахаров мелассы.

Содержание глутаминовой кислоты в пробе (среднее из 3-х определений):

$$\frac{4,8 + 4,5 + 4,2}{3} = 4,5\%$$

Определение и расчет содержания глутаминовой кислоты в барде проводится по тому же принципу. Барду гидролизуют на кипящей водяной бане в течение 4 ч соляной кислотой конечной концентрации 1 н, 20 г барды + 8,6 мл HCl уд. веса 1,179 + H₂O до 100 мл. Затем, как и в случае мелассы, гидролизат отфильтровывается, из определенного объема его под вакуумом отгоняется соляная кислота. Очищенный таким образом гидролизат переносится количественно в мерную колбу, и объем доводится до 50 мл. Этот раствор употребляется для электрофоретических и дальнейших определений глутаминовой кислоты (табл. 15).

Из данных табл. 15 видно, что количество гидролизата, наносимое на хроматографическую бумагу для электрофореза в случае анализа барды — больше (по сравнению с мелассой). Это вызвано тем, что, во-первых, для гидролиза была взята меньшая навеска, а, во-вторых, как уже отмечалось неоднократно, обычно содержание глутаминовой кислоты в барде значительно ниже, чем в мелассе.

Дальнейшие расчеты содержания глутаминовой кислоты в

Таблица 15

Данные колориметрирования элюатов проявленных пятен глутаминовой кислоты

Кол-во гидролизата в пробе, мл	Высота столба окрашенной жидкости в колориметре					Средняя топографическая высота Нх	Высота столба 5—10—40% ного раст. чер.
	1	2	3	4	5		
0,052	16,5	15,8	16	16	17,5	16	10
0,068	11,0	10,7	11,1	11,1	11,1	11,1	
0,052	32,6	31,6	32	33	31,7	32	
0,068	25,2	25,0	24,5	24,9	24,3	24,9	20

гидролизате производятся так же, как и для мелассы, с учетом того, что содержание сухих веществ или несахаров в барде составляет 9,2%, т. е. в навеске $20 \times 0,092 = 1,84$ г сухих веществ или несахаров.

В 0,052 мл гидролизата было определено, согласно колориметрическим измерениям — 19γ, а в 0,068 мл — 24,4 γ глутаминовой кислоты. В 100 мл гидролизата, с учетом разбавления:

$$1) \frac{0,000019 \cdot 100}{0,052} \cdot 2,08 = 0,0759 \text{ г};$$

$$2) \frac{0,0000247 \cdot 100}{0,068} \cdot 2,08 = 0,0732 \text{ г};$$

а в пересчете на несахара барды:

$$1) \frac{0,0759 \cdot 100}{1,84} = 4,13\%; \quad 2) \frac{0,0732 \cdot 100}{1,84} = 3,97\%$$

глутаминовой кислоты от веса несахаров барды. По третьему определению — 3,97%. Среднее содержание глутаминовой кислоты в барде от веса сухих веществ (или несахаров) барды:

$$\frac{4,13 + 3,97 + 3,97}{3} = 4,02\%$$

Данные характеристики проб мелассы и барды по содержанию глутаминовой кислоты приведены в табл. 16 и 17.

Определение сахара проводилось по прямой поляризации, сухих веществ — по рефрактометру [211].

Из данных табл. 17 видно, что содержание глутаминовой кислоты в пробах мелассы одного производственного периода

Таблица 16

Содержание глутаминовой кислоты в мелассе

Наименование мелассы	Навеска мелассы в пробе, г	Сахарозы, %	Несахаров, %	Глутаминовой кислоты к не- сахару, %	Сухих ве- ществ, °Бр	Глутаминовой кислоты к ве- су сухих ве- ществ, %
Токмакская, октябрь 1958 г.	25	51,9	29,3	6,59	81,2	2,38
Токмакская, ноябрь 1958 г.	25	49,98	30,8	6,62	80,8	2,53
Токмакская, декабрь 1958 г.	25	51,55	28,6	6,74	80,15	2,41
Розовая проба ме- лассы Токмакско- го сахарного за- вода, отобранная в январе 1959 г.	25	48,4	31,0	4,5	79,6	1,83
Токмакская, январь 1959 г.	25	49,99	29,8	3,72	79,8	1,39

колеблется в широких пределах. Несколько ниже — в пробах за начало и конец, выше — в пробах за середину (октябрь — декабрь) производства. Надо полагать, что это зависит от условий хранения свеклы и тех микробиологических процессов, которые при этом протекают. Характерно, что содержание общего азота, а следовательно, и азота аминокислот в мелассе (значит и в свекле), за последние годы снизилось [132—134]. Это объясняется тем, что в соответствии с требованиями сахаротехников выведены и культивируются здесь низкоазотистые сорта сахарной свеклы. Следует заметить также, что содержание сахара в свекле, перерабатываемой Киргизскими сахарзаводами, в последние годы сильно снизилось: если в предвоенные годы дигестия высокоазотистой свеклы была не ниже 19%, то в 1959 г. она дошла до 9—10%; выход мелассы и ее доброкачественность остались на том же уровне, т. е. высокими, следовательно, потери сахара в мелассе не снизились.

Таким образом, характеристика меласс сахарных заводов Киргизии по содержанию глутаминовой кислоты подтверждает вышеизложенное мнение [160, 167] о довольно низком ка-

Таблица 17

Содержание глутаминовой кислоты в усредненных пробах мелассы и барды

Наименование проб мелассы	Глутамино- вая кислота в % от не- сахаров	Несахара	Сахара	Сухих ве- ществ
		в % от веса мелассы		
Беловодская, сентябрь 1958 г.	4,38	30,64	49,76	80,4
—»— декабрь »	7,57	32,61	46,59	79,2
—»— октябрь 1959 г.	4,77	32,46	49,94	82,4
—»— ноябрь »	8,94	31,11	50,49	81,6
—»— декабрь »	9,01	28,09	52,31	80,4
—»— январь 1960 г.	5,91	28,83	49,97	78,8
—»— февраль »	5,42	31,35	49,45	80,8
Токмакская, сентябрь 1958 г.	6,8	31,29	52,31	83,6
—»— сентябрь 1959 г.	6,53	31,29	52,31	83,6
—»— октябрь »	6,12	31,17	51,65	82,8
—»— ноябрь »	8,27	31,75	49,45	81,2
—»— декабрь »	7,26	32,03	49,97	82,0
—»— январь 1960 г.	4,98	32,73	47,47	80,2
Кара-балтин- ская, сентябрь 1959 г.	7,6	33,88	50,62	83,6
—»— ноябрь »	6,97	32,91	47,89	80,8
—»— декабрь »	7,72	32,41	49,19	81,6
—»— январь 1960 г.	5,23	30,63	50,52	81,2
Кантская, сентябрь 1959 г.	9,35	32,5	50,0	82,5
—»— октябрь »	9,16	33,4	48,8	82,2
—»— ноябрь »	10,3	33,8	49,0	82,8
—»— декабрь »	6,84	34,68	49,72	84,4
—»— январь 1960 г.	9,73	33,9	48,6	82,5
Ново-Троиц- кая, сентябрь 1959 г.	5,09	30,82	52,4	83,2
—»— октябрь »	7,9	30,1	52,0	82,1
—»— ноябрь »	7,28	31,0	52,4	83,4
—»— декабрь »	11,3	29,2	52,8	82,0
Барда спир- товая, за II-е полугодие 1959 г.	5,63	5,2	—	5,2

честве этого сырья для глутаминового производства и нерентабельности его переработки обычными химическими методами. Тем не менее, использование принципов ионообменного концентрирования веществ, как показано выше, позволили добиться значительного выхода веществ при использовании и этого сырья и создать вполне приемлемую и перспективную технологическую схему.

Предварительные результаты работы [212] опытно-производственной установки Кара-Балтинского спиртного завода УППТСНХ Киргизской ССР, созданной по этой схеме, не

49,76	80,4
46,59	79,2
49,94	82,4
50,49	81,6
52,31	80,4
49,97	78,8
49,45	80,8
52,31	83,6
52,31	83,6
51,65	82,8
49,45	81,2
49,97	82,0
47,47	80,2
50,62	83,6
47,89	80,8
49,19	81,6
50,52	81,2
50,0	82,5
48,8	82,2
49,0	82,8
49,72	84,4
48,6	82,5
52,4	83,2
52,0	82,1
52,4	83,4
52,8	82,0

водства и нерен-
ическими метода-
ов ионообменного
выше, позволили
ри использования
и перспективную
212] опытно-произ-
спиртного завода, не
по этой схеме, не

оставляют сомнения в правильности нашей ориентировки на метод ионообмена, как на наиболее перспективный способ получения глутаминовой кислоты и других веществ из мелассы и отходов ее переработки.

10. ОПЫТНАЯ УСТАНОВКА ПО ПОЛУЧЕНИЮ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ, ЕЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ И АЦИДОЛА ПРИ КАРА-БАЛТИНСКОМ СПИРТОВОМ ЗАВОДЕ

Предварительная подготовка сырья и других растворов для пропуска через ионообменную установку

Патока, а в особенности барда, перед пропуском через ионообменную установку, должна быть тщательно очищена от мути. В мешалке 1 барда смешивается с кизельгуром или другими материалами, облегчающими фильтрацию, и насосом 2 подается на фильтрпресс 3. Фильтрат из сборника 4 насосом 5 перекачивается в напорный сборник 7 перед ионитной установкой. Фильтрпрессная грязь в случае необходимости промывается водой и выгружается в корыто, откуда смывается в ирригационную мешалку и выкачивается насосом.

Мешалка 1 может служить одновременно для разбавления мелассы и последующей ее дефекасации, в связи с чем предусмотрены подвод воды и барбатер для пара и углекислоты.

Меласса может быть направлена на ионитную установку и без фильтрации, но после предварительного отстаивания. В этом случае разбавление ее производится в чане 6, снабженном барбатером для перемешивания воздухом. Отвод разбавленной мелассы в напорный сборник 7 производится через стакан, несколько выступающий над днищем. Остаток мелассы спускается в бродильные чаны спиртового завода.

Для промывки ионитов после пропуска растворов использовался конденсат перегонных аппаратов спиртового завода. Конденсат предварительно охлаждается (до температуры не выше 30°) в холодильнике 41 и затем из сборника холодного конденсата 42 насосом 43 перекачивается в напорный сборник конденсата 10. Из этого сборника вода используется только на приготовление рабочих растворов кислот и щелочей — для элюирования и регенерации.

Для приготовления растворов и их перекачки использовались монжю, снабженные мерными стеклами. Мерное количество концентрированной кислоты или щелочи разбавлялось расчетным количеством воды и после перемешивания воздухом подавалось в напорные сборники 11, 12 и 13. Мон-

жю для кислоты гуммирован. Раствор аммиака необходимо концентрации готовился предварительно в сборнике 47, снабженном барбатером, насыщением холодной воды газообразным аммиаком из баллона. Перекачка осуществлялась при помощи монжю 48.

Ионитная установка

Ионитная установка состоит из 6 одинаковых ионитовых реакторов — 8 и 9, общая емкость каждого 300 л (диаметр 600 мм), 4 из них (8) загружены катионитом КУ-2, два (9) — анионитом ЭДЭ-10П.

Реакторы представляют собой цилиндрические металлические сосуды с коническими днищами, оканчивающимися штуцерами. Верхняя меньшая часть ($\approx 1/3$) сосуда — съемная, на болтах. Вся внутренняя поверхность реактора покрыта кислотостойким покрытием.

Дренажный слой, покрывающий всю коническую часть реактора (≈ 200 мм), состоит из дырчатой пластмассовой пластины, на которой уложены последовательно сеяные крупная и средняя кварцевая крошка, и далее — крупный и мелкий песок. Подача растворов в реактор осуществлялась через пластмассовый распределитель («паучок» из пластмассовых трубок с прорезанными в них щелями).

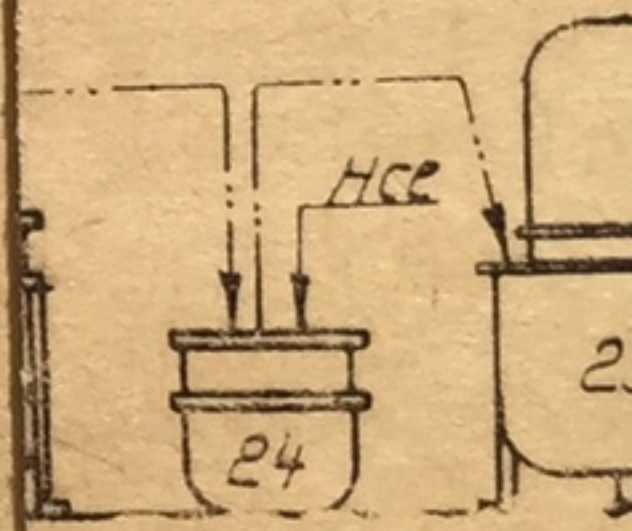
Иониты загружались после подготовки дренажного слоя в слой воды и тщательно промывались обратным током воды от пыли и посторонних примесей. В катионитовые реакторы было загружено по 95 кг катионита КУ-2 (товарного) — всего 380 кг, в анионитовые — по 55 кг анионита ЭДЭ-10П (всего 110 кг). Объем катионита в растворе ≈ 180 л, анионита ≈ 200 л.

Соединение реакторов друг с другом, а также с соответствующими сборниками осуществлялось при помощи переносных гибких шлангов. В последующем они будут заменены постоянными коммуникациями.

Напорные сборники 7, 10, 11, 12, 13 расположены над ионитовыми реакторами и обеспечивают напор, достаточный для пропускания растворов через всю цепочку реакторов без применения дополнительного давления.

Под ионитовыми реакторами расположены сборники элюатов и регенератов, а также сборник очищенного сахарного раствора. Все сборники снабжены мерными стеклами. Сборники кислоты и кислого регенерата катионитов гуммированы.

Сборники элюата бетаина и нейтрального регенерата анионита общей коммуникацией и насосами 19, 20 соединены



аммиака необходимо
но в сборнике 47, сна
одной воды газобор
ка осуществлялась пр
ка

одинаковых ионитов
ждого 300 л (диамет
онитом КУ-2, два (9)
линдрические металл
ми, оканчивающими
1/3) сосуда — съемна
сть реактора покрыт

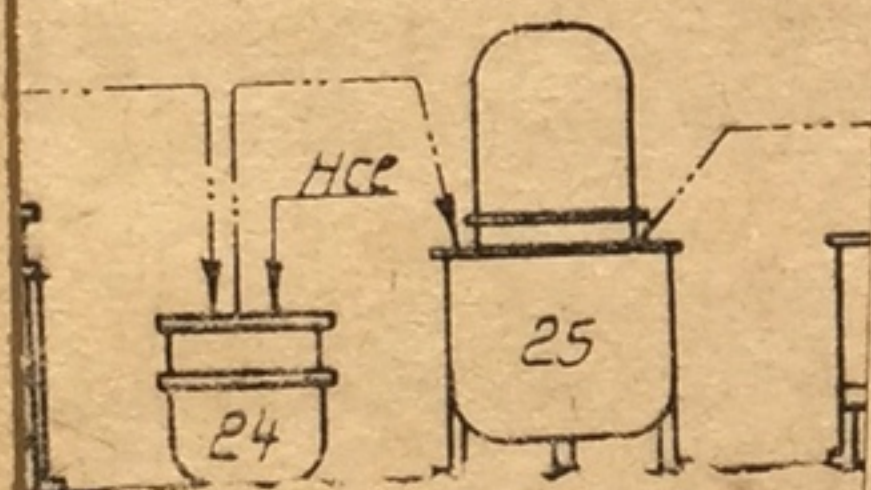
всю коническую част
ой пластмассовой пла
следовательно сеяны
, и далее — крупный
реактор осуществлял
(«паучок» из пластмас
целями).

готовки дренажного сло
обратным током воды от
нитовые реакторы было
2 (товарного) — всего
онита ЭДЭ-10П (всего
ре ≈ 180 л, анионита

м, а также с соответс
при помощи перенос
они будут заменены по

13 расположены над
от напор, достаточный
цепочку реакторов без

ождены сборники злюа
очищенного сахарного
ными стеклами. Сбор
тионитов гуммирован
трального регенерат
осами 19, 20 соединены



кодимо
7, сна
ообраз
сь при

итовых
иаметр
(9) —

талли-
имися
емная,
крыта

часть
плас-
еяные
ный и
ялась
стмас-

слоя
ды от
было
всего
всего
онита

ветст-
енос-
ы по-

над
чный
в без

люа-
ного
бор-
аны.
рата
нены

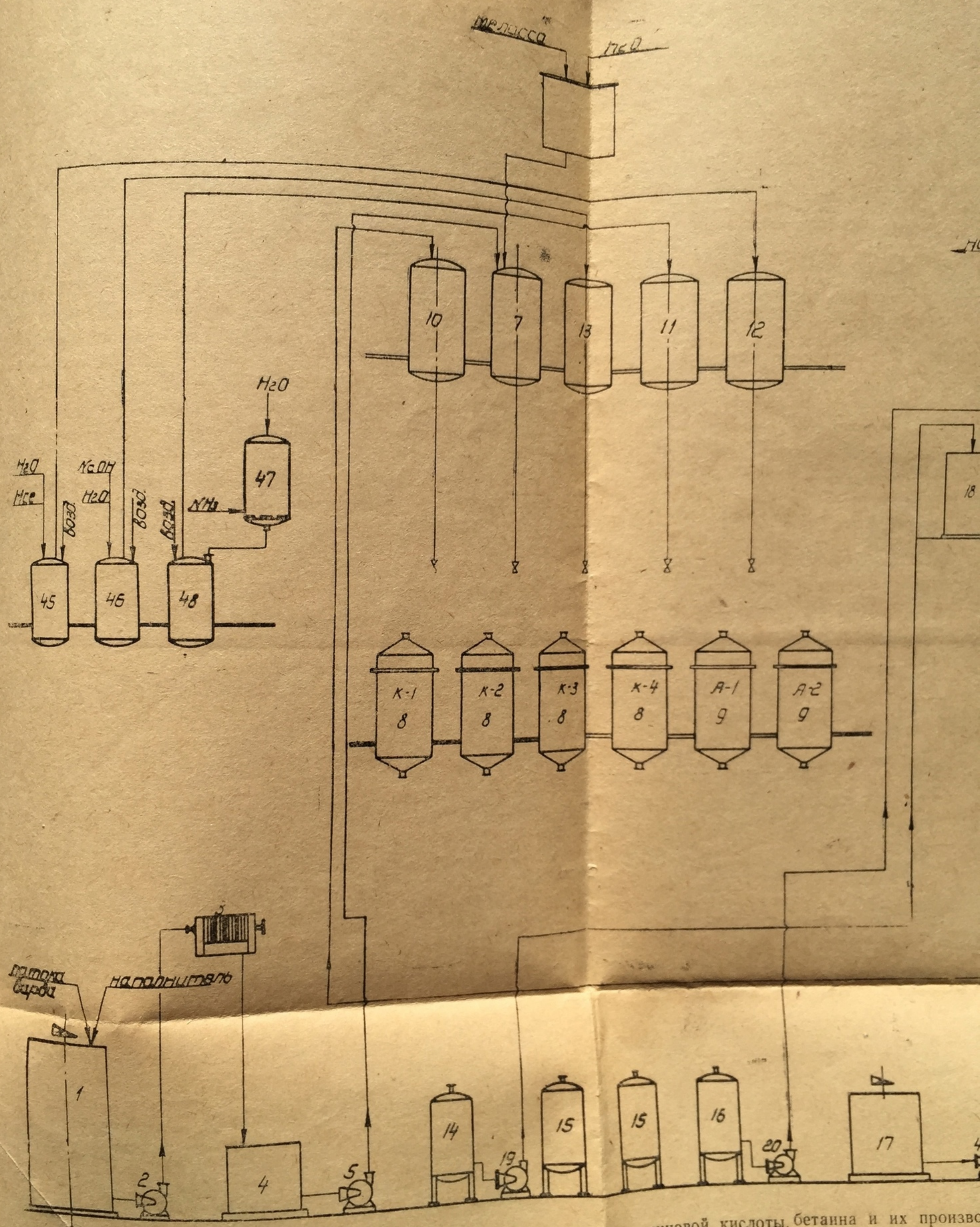
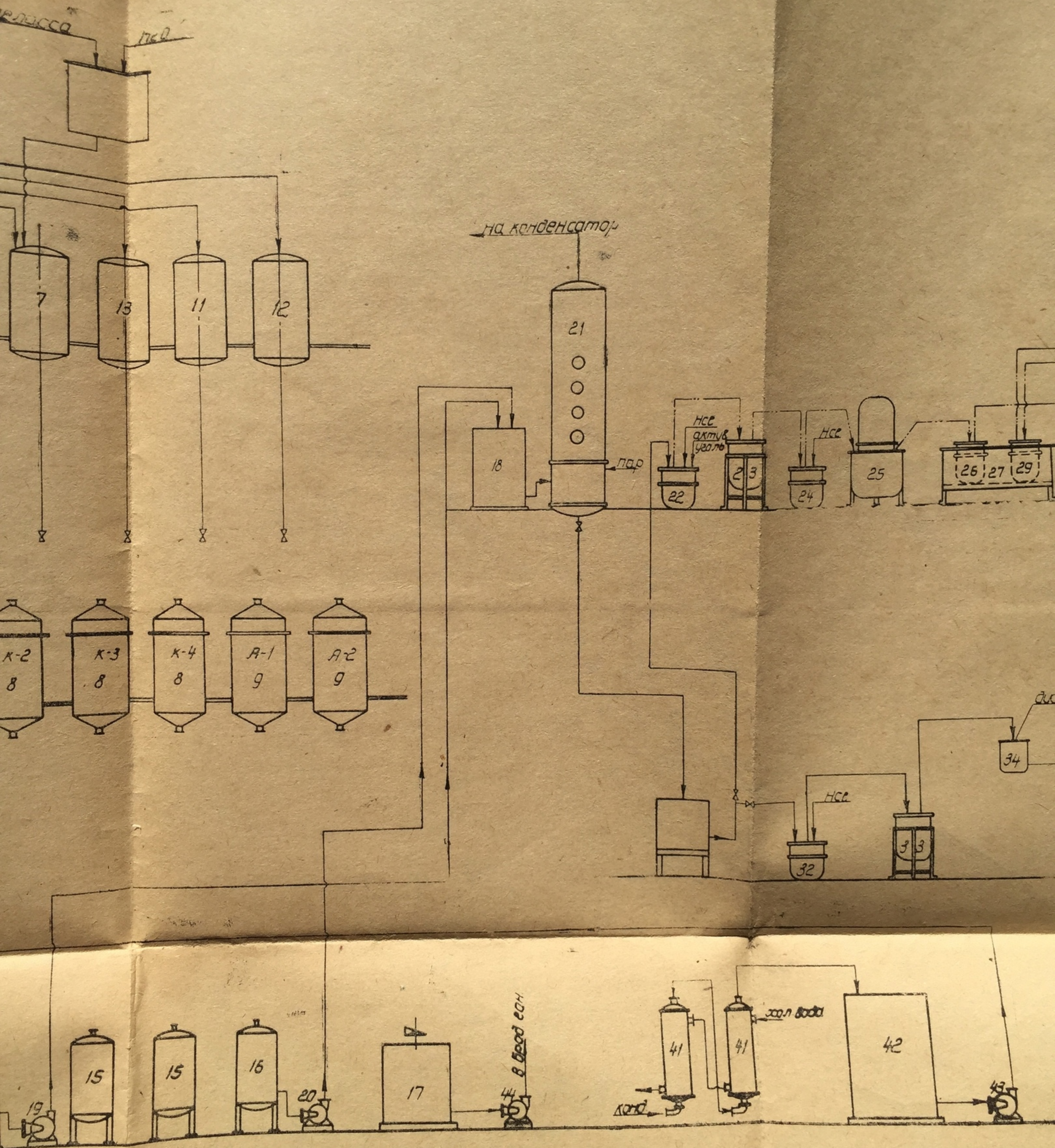
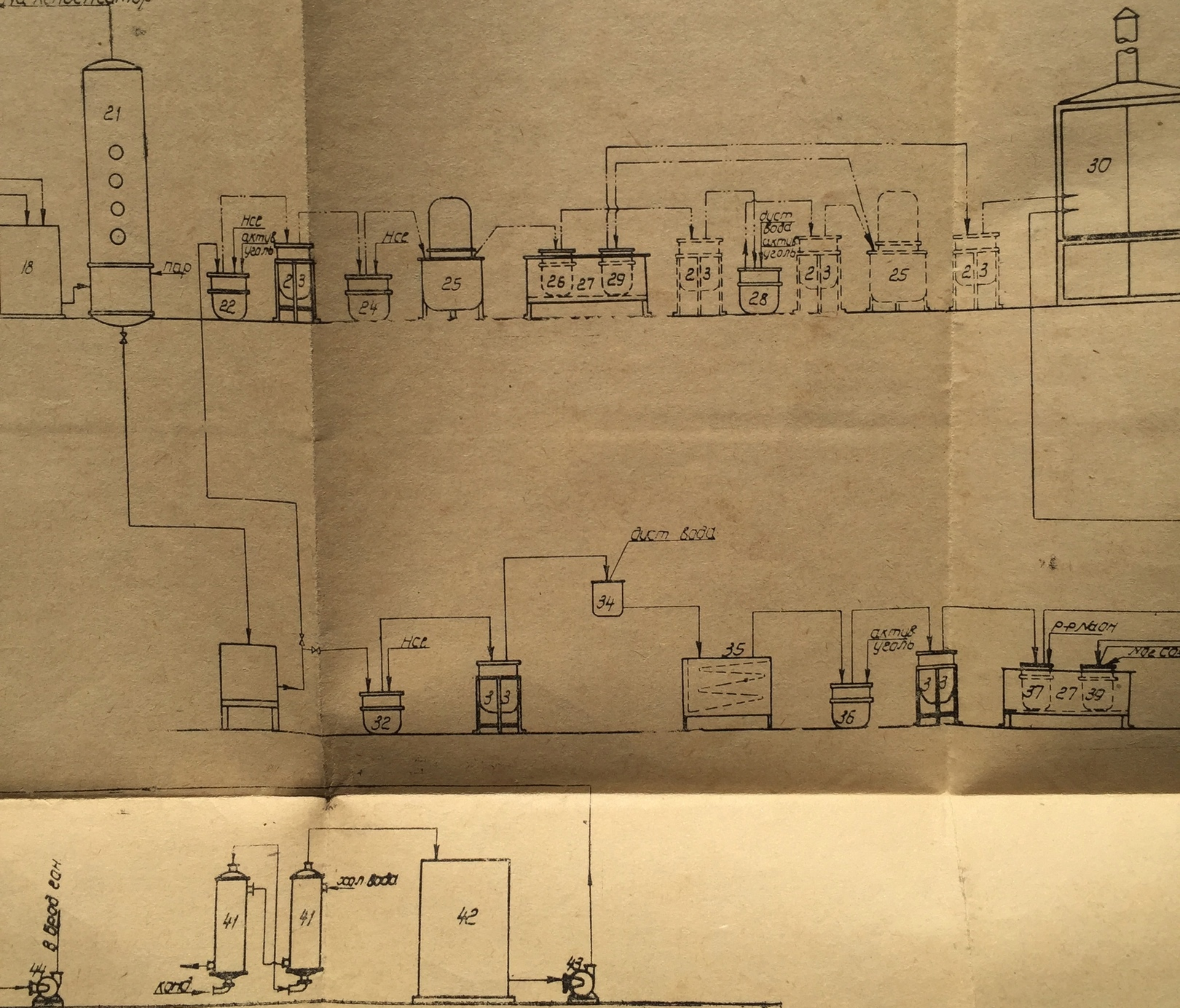


Рис 20. Технологическая схема производства глутаминовой кислоты, бетанна и их производных

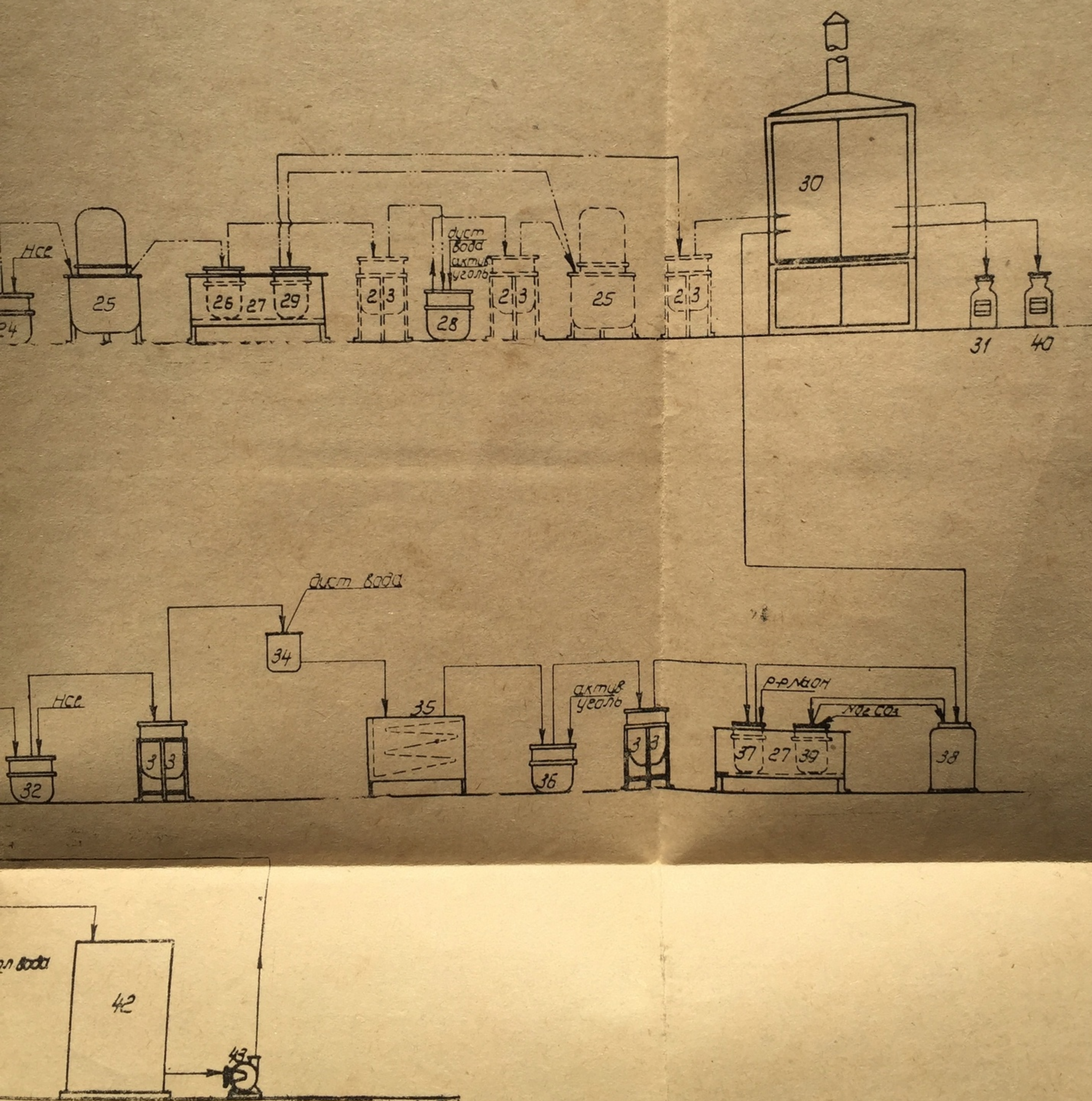


производства глутаминовой кислоты, бетаина и их производных из мелассы и барды ионообменным способом на опытной у

на конденсатор



изводных из мелассы и барды ионообменным способом на опытной установке при Кара-Балтинском спиртовом заводе (Киргизия)



...ным способом на опытной установке при Кара-Балтинском спиртовом заводе (Киргиз. ССР).

сборником 18 перед вакуум-выпарным аппаратом. Очищенный сахарный раствор выкачивается в бродильный чан спиртового завода насосом 44.

Кислый регенерат катионита из сборников 15 может быть спущен в канализацию (после предварительной нейтрализации), либо насосом перекачивается в напорный сборник кислоты для повторного использования перед подачей свежей кислоты на регенерацию.

Вакуум-выпарка

Стальной вертикальный трубчатый вакуум-выпарной аппарат 21 используется как для сгущения элюата бетаина, так для сгущения нейтрального регенерата анионита.

Разрежение создается с помощью поверхностного холодильника со сборником конденсата и вакуум-насоса РМК-2 со сборником воды. Система обеспечивает получение разрежения (до 650 мм рт. ст.), и служит для уваривания оследующих продуктов.

Продуктовое отделение

Дальнейшая обработка сгущенных продуктов осуществляется в фарфоровых котлах емкостью 25—50 л.

Фильтрация проводится в фарфоровом нутч-филт্রে 23, сгущение солянокислого бетаина — вначале в стеклянных колбах на водяной бане, впоследствии — в смонтированном из 2-х фарфоровых котлов вакуум-аппарате 25 с паровой «рубашкой».

Гидролиз пироглутаминовой кислоты до глутаминовой осуществлялся вначале также в стеклянных колбах на водяной бане, затем — в изолированном фарфоровом котле, снабженном змеевиком из нержавеющей стали, а впоследствии — в специально изготовленном трубчатом стеклянном гидролизере 35. Кристаллизация проводится в ванне 27 с проточной холодной (до 15°) водой. Для отделения осадка глутаминовой кислоты от маточного раствора и промывки ее используется также центрифуга (бытовая центрифуга 38, снабженная фильтрующим холстом).

Так как объемы растворов в этом отделении невелики, то все операции по обработке проводятся вручную.

Технологический поток и контроль процессов [212].

Меласса из резервуара насосом подается в мешалку 6, где разбавляется холодной водой до концентрации 15—20° Бр

(по рефрактометру). После отстаивания в течение 30—60 мин раствор самотеком перепускается в напорный сборник 7, от туда забирается для переработки на ионитную установку 8—9. Температура раствора при этом равна температуре помещения, давление на входе в первый ионитовый реактор равно статистическому давлению столба раствора (≈ 5 м H_2O).

Схема ионитной установки двухступенчатая: катионит — анионит.

На первой ступени используется сильнокислотный монофункциональный катионит отечественного производства марки КУ-2 в Н-форме, на второй — анионит ЭДЭ-10П в ОН-форме.

Раствор, прошедший через катионитовый реактор, направляется в анионитовый. При прохождении через слой катионита из раствора удаляются все катионы. Вместе с ними на катионите остается бетаин и другие органические основания.

Пропускание раствора через катионитовый реактор длится до появления в выходящем растворе бетаина — до проскока бетаина. Присутствие последнего определяется по характерному осадку бетаинрейнеката аммония [175—178], появляющегося в кислой среде при прибавлении раствора соли Рейнеке: $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (213).

Пропускание кислого ($\text{pH} \approx 1,0$) раствора из катионитового реактора через анионит прекращается при проскоке кислоты, что обнаруживается индикаторной бумажкой.

Оставшийся в реакторе раствор вытесняется холодным конденсатом в следующий реактор с отрегенированным ионитом.

Чистый сахарный раствор, получаемый при очистке мелассы, собирается в сборник 17 и насосом 44 выкачивается в бродильный чан спиртового завода.

Насыщенные катионитовые и анионитовые реакторы выключаются из работы, промываются конденсатом до нейтральной реакции, после чего с катионита и анионита вымываются соответственно бетаин и кислоты.

Бетаин элюируется 5%-ным раствором аммиака [56, 214], подаваемым в реактор из напорного сборника 11. Получаемый при этом бетаиновый элюат собирается в сборник 14. Начало и конец отбора элюата определяются качественной реакцией с солью Рейнеке в кислой среде.

Снятие кислот, в том числе пирролидонкарбоновой и глутаминовой, производится при регенерации анионита 1 н раствором едкого натра (каустической соды). Практически указанные кислоты концентрируются в первой порции регенерата анионита — в нейтральной фракции [215]. О начале отбо-

ра этой фракции судят по появлению сухих веществ в выходящем из реактора растворе; прекращают отбор при $pH \approx 7,5-8,0$ по универсальной индикаторной бумажке [212].

Глутаминовая фракция нейтрального регенерата собирается в сборнике 16. Сразу после прекращения отбора этой фракции подачу раствора щелочи в реактор прекращают, и анионит промывают конденсатом до нейтральной реакции.

Выходящий при этом щелочной регенерат используется для нейтрализации части кислого регенерата катионита, нейтрализуемого повторно. Отрегенерированные катионитовый и анионитовый реакторы готовы для следующего цикла.

Получение солянокислого бетаина (ацидола)

Бетаиновый элюат из сборника 14 насосом 19 перекачивается в сборник 18, откуда забирается в вакуум-выпарной аппарат 21, где упаривается до плотности $60-65^\circ \text{Бр}$.

Упаренный элюат из вакуум-выпарного аппарата выпускается в осветлитель 22, к нему добавляется концентрированная соляная кислота до $pH 2,5:3,0$ и активированный уголь в количестве 2% к объему. После перемешивания в течение 30 мин осадок гуминовых веществ вместе с углем отделяется на нутч-филт্রে 23.

К фильтрату, перелитому в реактор 24, прибавляется еще некоторое количество концентрированной соляной кислоты до $pH 11$ —для перевода всего бетаина в солянокислую форму.

Фильтрованный подкисленный раствор выпаривается в вакуум-аппарате 25 до кашеобразной массы, которая затем загружается в кристаллизатор 26, помещенный в проточный холодильник 27. После кристаллизации при медленном перемешивании в течение 10—12 ч кристаллическая масса отфильтровывается на нутч-филт্রে 23. Маточный раствор возвращается на подкисление упаренного элюата бетаина в осветлитель 22. Солянокислый бетаин-сырец с фильтра переносится в осветлитель 28, растворяется минимальным количеством конденсата. Раствор осветляется активированным углем (10% по объему раствора), фильтруется на нутч-филт্রে. Отработавший уголь с нутч-филтра переносится в реактор и промывается, для чего к нему доливается чистый конденсат в отношении 1:1, хорошо перемешивается и отфильтровывается. Полученный промой смешивается с осветленным раствором солянокислого бетаина и вместе с ним уваривается в вакуум-аппарате до кашеобразной массы, затем эта масса переводится в кристаллизатор чистого ацидола 29.

После кристаллизации в течение 6—8 ч ацидол отделяется

от маточника на нутч-филт্রে, переносится в реактор для аффинации спиртом. Количество спирта и кристаллического ацидола берется в отношении 1:2 (по весу).

Тщательно перемешанная спиртово-ацидоловая кашаца отфильтровывается. Чистый белый ацидол высушивается в калориферной сушке 30 и упаковывается в кислотостойкую или стеклянную герметическую тару 31. Фильтрат направляется на регенерацию спирта.

Получение глутаминовой кислоты

Нейтральная глутаминовая фракция регенерата анионита из сборника 16 перекачивается насосом 20 в сборник 18 и забирается на упаривание в вакуум-выпарной аппарат 21, где выпаривается до плотности 75—80° Бр.

Сгущенный раствор обрабатывается в реакторе 32 концентрированной соляной кислотой до pH 1—0,8. Затем к нему добавляется избыток той же кислоты из расчета, чтобы после гидролиза вся глутаминовая кислота перешла в форму хлоргидрата. После тщательного перемешивания раствор отфильтровывается на нутч-филт্রে 33; фильтрат, разбавленный до 40° Бр, собирается в сборнике 34, откуда самотеком направляется на гидролиз. Последний протекает в аппарате 35 при 100—102° в течение 4 ч. Конструкция аппарата позволяет проводить процесс гидролиза непрерывно [112]. Гидролизат поступает в осветлитель 36, где обрабатывается активированным углем при постоянном перемешивании в течение 30 мин. Количество активированного угля — 10% к объему осветляемого раствора. Осветленный раствор отфильтровывается на нутч-филт্রে, собирается в кристаллизатор 37, где нейтрализуется концентрированным раствором каустической соды, до pH 3,0. При этом через 10—20 мин из раствора начинает выпадать в осадок глутаминовая кислота. Процесс кристаллизации проводится в течение 24—36 ч после нейтрализации при периодическом перемешивании на холоду в проточном водном холодильнике 27.

Выкристаллизовавшаяся глутаминовая кислота отделяется от маточника на центрифуге 38. Полученный продукт — сырец поступает на дальнейшую очистку или на получение мононатрийглутамината.

Для очистки глутаминовая кислота-сырец растворяется в реакторе 39 минимальным количеством 5%-ного раствора химически чистой соляной кислоты, осветляется активированным углем, фильтруется. Фильтрат нейтрализуется насыщенным раствором чистого углекислого натрия до pH 3,0; глута-

овая кислота в
12 ч.

Осадок глутами-
новой водой в це

кислота высуши-
вается

упаковывается
Для получения

кислоту раст-
=6,5. Раствор осв-

под разрежени-
из сгущенного

70° в калорифер-
Уголь после осве-

в отношении 1:1
раствором [212]

Резули

Ниже в табл. 18

Результаты переработ-
глутамин

Наименование

класса в пересчете на
овую (Бр=85,0)
том числе:

ие вещества

сахар
несахара общие
них: глутами-

овая кислота

бетанин
лучено готовой
продукции

том числе:
глутаминовой
кислоты
хлоргидрата бе-
таина (ацидола)
в нем бетанина

миновая кислота вновь выкристаллизовывается в течение 6-12 ч.

Осадок глутаминовой кислоты отделяется и промывается ледяной водой в центрифуге. Полученная чистая глутаминовая кислота высушивается при 70° в калориферной сушилке 30 и упаковывается в кислотостойкую герметическую тару.

Для получения мононатрийглутамината сырую глутаминовую кислоту растворяют в чистом содовом растворе при pH=6,5. Раствор осветляется активированным углем, упаривается под разрежением. Мононатрийглутаминат кристаллизуется из сгущенного раствора при охлаждении, высушивается при 70° в калориферной сушилке, измельчается и упаковывается.

Уголь после осветления растворов размывается конденсатом в отношении 1:1 и фильтрат соединяется с соответствующим раствором [212].

Результаты опытной переработки

Ниже в табл. 18 и 19 приведены количественные данные о

Таблица 18

Результаты переработки мелассы по ионообменной схеме получения глутаминовой кислоты и бетаина

Наименование	Количество в кг		Примечание
	в опыте	на 100 кг несахаров	
Меласса в пересчете на условную (Br=85,0)	460	348	Меласса сентября—октября 1960 г. Состав: Br-78,1; сахар-51,6; доброкачественность-66,1.
В том числе:			
сухие вещества	390	295	
сахар	253	195	Содержание азота-5,63%; глутаминовой кислоты — 5,57% по весу несахаров.
несахара общие	132	100	
Из них: глутаминовая кислота	7,35	5,57	Содержание бетаина принято условно — 10% по несахарам.
бетаин	13,2	10,0	
Получено готовой продукции	11,30	8,57	
В том числе:			Извлечение — 30,0%
глутаминовой кислоты	2,20	1,67	
хлоргидрата бетаина (ацидола)	9,10	6,90	Извлечение — 52,7%
в нем бетаина	6,95	5,27	

Таблица 19

Расход и стоимость реактивов на получение глутаминовой кислоты и бетаина по ионообменной схеме

Наименование продуктов	Цена за 1 кг	Израсходовано фактически				Практически достижимо	
		в опыте кг	на 100 кг несахара мелассы			колич., кг	стоимость, руб.
			колич. кг	стои- мость, руб.	% от общей стоимости		
Кислота на регенерацию:							
а) в расчете на 100% HCl	—	168,1	127,3				
б) » » 32%, техн. HCl	0,03	520	394	11,81	45,50	160/92 ¹	4,8/1,4 ¹
Каустическая сода на регенерацию (100%)	0,14	45,4	34,4	4,82	18,55	22/9,4 ²	3,1/0,8 ²
Аммиак на элюацию бетаина	0,08	27,6	20,9	1,67	6,43	12,3	1,0
Всего на ионообменную установку	—	—	—	18,30	70,48	—	8,9/3,2
Соляная кислота на подкисление сгу- щенного бетаинового элюата:							
а) 100% HCl,	—	4,1	3,1	—			
б) 32% HCl	0,03	13,0	10,0	0,30	1,15	10	0,3
Соляная кислота на подкисление глутаминового регенерата а) 100% HCl	—	10,0	7,6	—			
б) 32% HCl	0,03	31,4	23,8	0,79	3,04	24	0,8
Сода на осаждение глутаминовой к-ты.	0,14	10,0	7,6	1,06	4,08	8	1,0
Кислота на перекристаллизацию глутаминовой кислоты а) 100% HCl	—	0,5	0,4	—			
б) 32% HCl	0,03	1,5	1,2	0,04	0,15	2,5	0,1
Сода двууглекислая на перекристаллизацию глутаминовой кислоты	0,05	1,0	0,8	0,04	0,15	2,0	0,1
Активированный уголь	0,25	10,0	7,6	1,90	7,32	7,6	1,9
Спирт-ректификат для промывки солянокислого бетаина	0,59	8	6	3,54	13,63	—	—
Всего в продуктовом отделении				7,67	29,52	—	4,2
Итого для переработки				25,97	100,00	—	13,1/7,4

¹ При замене соляной кислоты серной, стоимостью 0,015 руб. за 1 кг.
² При замене каустической соды на аммиак.

результат
риод, с у
Стоим
введенный
спиртовом
Стоим
продукции
этом

В этих
ли бы бы
электроэн
ке не мож
даших в
продукции
В пров
вой кисло

Однако
глутамино
держанию
25% — в п
Как показ
резко уме
гического

Как ви
часть — ок
ную устано
Возмож
а) кислот
При на
емкость исп
Так, в
элементам

ГОСТ

результатах одного из опытов, проведенного в пусковой период, с учетом расходов материалов и реактивов.

Стоимость мелассы в расходы не включена, т. к. весь введенный в переработку сахар мелассы был возвращен спиртовому заводу в виде очищенного сахарного раствора.

Стоимость затраченных реактивов на единицу полученной продукции (бетаин+глутаминовая кислота) составила при этом

$$\frac{25,97}{8,57} = 3,03 \text{ руб.}$$

В этих опытах не были получены данные, по которым могли бы быть подсчитаны расходные показатели по пару и электроэнергии. Кроме того, при работе на опытной установке не может быть получен также ряд других показателей, входящих в себестоимость. Поэтому говорить о себестоимости продукции по этой схеме можно еще только прогнозно.

В проведенных опытах не был получен выход глутаминовой кислоты, достигнутый в лаборатории (вместо 75—30%).

Однако надо отметить, что полученный на установке выход глутаминовой кислоты превышает фактический выход (по содержанию в сырье), достигнутый на заводе им. Карпова (20—25% — в производстве и до 35% — в лабораторных условиях). Как показывает анализ, расходные показатели могут быть резко уменьшены после налаживания нормального технологического процесса.

Анализ расходных показателей

Как видно из таблицы расхода реактивов, основная их часть — около 70% — падает непосредственно на ионообменную установку.

Возможности снижения этих расходов следующие:

а) кислота для регенерации катионитов.

При насыщении катионита катионами мелассы обменная емкость используется неполностью.

Так, в опыте обменная емкость катионита по зольным элементам составила:

$$\left(\frac{25 \times 80}{57 \times 100} + \frac{25 \times 20}{31 \times 100} \right) \times \frac{132}{100} \times \frac{1000 \times 1000}{6 \times 180} =$$

$$= 0,5 \times \frac{132}{100} \times \frac{1000 \cdot 1000}{6 \cdot 180} = 610 \text{ мг. экв./л.}$$

тогда как при полном насыщении обменная емкость состав-

ляет величину порядка 1500 мг.экв/л (здесь: 25 — количество окислов металлов в 100 кг несахаров мелассы в килограммах; 80 и 20 — соответственно проценты окислов калия и натрия в золе; 57 и 31 — эквивалентные веса окислов калия и натрия; 6 — число использованных катионитовых реакторов; 180 — объем катионита в реакторе). Остальная часть обменной емкости в значительной мере, но не полностью, используется для поглощения бетаина, холина и других органических ионов.

Однако при последующем элюировании бетаина избытком аммиака емкость катионита используется полностью и достигает указанной выше величины.

По литературным данным [172—175], при однократном использовании кислоты для полной регенерации катионита требуется примерно тройной избыток кислоты. При ступенчатой регенерации с использованием на первых ступенях кислого регенерата расход можно снизить почти до теоретической величины.

В этом случае расход кислоты на регенерацию в условиях опыта составил бы:

$$\frac{150 \times 180 \times 6 \times 36,5 \times 1,15}{1000 \times 1000} = 68,0 \text{ кг,}$$

где: 36,5 — эквивалентный вес HCl;

1,15 — условный коэффициент избытка, т. е. $\frac{168,1}{68,0} = 2,5$ раз меньше фактического.

Таким образом, расход кислоты на 100 кг несахаров мелассы может быть снижен до $\frac{68 \cdot 100}{132} = 51,5 \text{ кг HCl,}$

или $\frac{51,5 \cdot 100}{32} = 160 \text{ кг технической 32\%-ной кислоты стоимостью } 160 \cdot 0,03 = 4,8 \text{ руб.}$

Еще более снизятся расходы на кислоту для регенерации, если заменить соляную кислоту серной. Расход серной кислоты составит:

$$\frac{51,5 \cdot 49}{36,5} = 69 \text{ кг 100\%-ной к-ты, или}$$

$$\frac{69 \cdot 100}{75} = 92 \text{ кг технической 75\%-ной к-ты.}$$

При стоимости 0,015 руб. за килограмм это составит:
 $92 \cdot 0,015 = 1,38 \approx 1,4 \text{ руб.}$

6) Щелочь на
 Так как мелас
 реакцию, то коли
 но количеству кати
 Обменная емк
 $0,5 \cdot 132 \cdot \frac{100}{100}$

где 3 — чи
 200 — их емкость
 тионита.

Так как для
 10% избытка, то
 рации ионита до
 $0,55 \cdot 40 = 22 \text{ кг ед}$

Таким образо
 жен в $\frac{34,4}{22,0} = 1,56$
 0,14 = 3,1 руб.).

При замене е
 еще ниже, а имен
 в) Аммиак на

Аммиак при
 тионитом, а избы
 ривании и полнос

Если считать
 потерянными (хот
 то расход его в

$(1500 - 610) \cdot 1000 \cdot 10$

$\frac{16,3 \cdot 100}{132} = 12,3$

жении 12,3 · 0,08

г) Прочие ра
 Расходы реа
 без изменений,

сколько может
 значительно сок
 спирта для пром

Значительная
 и использована
 быть заменена

8* 1331/1

6) Щелочь на регенерацию анионита.

Так как меласса имеет нейтральную или слабощелочную реакцию, то количество поглощенных анионов примерно равно количеству катионов, т. е. 0,5 кг·экв на 100 кг несахаров.

Обменная емкость анионита составила:

$$\frac{0,5 \cdot 132}{100} \cdot \frac{1000 \cdot 1000}{3 \cdot 200} = 1100 \text{ мг·экв/л,}$$

где 3 — число анионитовых реакторов в опыте; 200 — их емкость в литрах, т. е. значительно больше, чем катионита.

Так как для регенерации анионитов требуется не более 10% избытка, то количество необходимой щелочи для регенерации ионита должно бы составить $0,50 \times 1,1 = 0,55 \text{ кг·экв}$, т. е. $0,55 \cdot 40 = 22 \text{ кг}$ едкого натрия, или $0,55 \cdot 17 = 9,4 \text{ кг}$ аммиака.

Таким образом, расход едкого натрия может быть снижен в $\frac{34,4}{22,0} = 1,5$ раза (в денежном выражении — до $22 \times 0,14 = 3,1$ руб.).

При замене едкого натрия на аммиак расходы могут быть еще ниже, а именно $9,4 \cdot 0,08 = 0,75 \approx 0,8$ руб.

в) Аммиак на элюацию бетаина.

Аммиак при элюации бетаина частично поглощается катионитом, а избыток из элюата может быть уловлен при упаривании и полностью возвращен.

Если считать поглощенный катионитом аммиак полностью потерянным (хотя он и может быть регенерирован известью), то расход его в условиях опыта 4 должен был составить:

$$\frac{(1500 - 610) \cdot 180,6}{1000 \cdot 1000} \cdot 17 = 16,3 \text{ кг, или}$$

$\frac{16,3 \cdot 100}{132} = 12,3 \text{ кг}$ на 100 кг несахаров, в денежном выражении $12,3 \cdot 0,08 = 1,0$ руб.

г) Прочие расходы (в продуктовом отделении).

Расходы реактивов в продуктовом отделении останутся без изменений, так как они почти теоретические. Однако несколько может быть снижен расход активированного угля и значительно сокращен или полностью ликвидирован расход спирта для промывки солянокислого бетаина.

Значительная часть спирта может быть регенерирована и использована повторно. Однако промывка спиртом может быть заменена промывкой кристаллов насыщенным раство-

ром чистого солянокислого бетаина. И то и другое мероприятие, помимо всего, ликвидирует потери готового продукта со спиртовым промывом.

В графе 7 и 8 табл. 19 приведены данные о количестве и стоимости реактивов в расчете на 100 кг несахаров мелассы, которые могут быть достигнуты при нормальной работе установки. Как видно из этих данных, расходы на ионитную установку за счет более полного использования регенераторов могут быть снижены вдвое, а при замене соляной кислоты на серную и каустической соды на аммиак — почти в 6 раз.

д) Выход готовой продукции.

Низкий выход готовой продукции в опыте — около одной трети глутаминовой кислоты и половины бетаина — объясняется рядом причин, которые могут быть устранены при нормальном ходе производства.

Основной источник потерь глутаминовой кислоты в опыте — неполнота гидролиза пироглутаминовой кислоты до глутаминовой. Объясняется это недостаточной продолжительностью гидролиза (не более 2-х ч вместо 4—8) и недостаточной температурой (94—95 вместо 100—105°).

К новому сезону производства будет изготовлен гидролизер, который даст возможность избежать этих недостатков, что резко увеличит выход глутаминовой кислоты.

Вторая основная причина, снижающая выход готовых продуктов, а в особенности бетаина — невозможность в условиях одного цикла использовать возвраты, в частности, маточники перекристаллизаций и промыв при фильтрации. Содержание продукта в маточниках повышенное в связи с тем, что в настоящее время кристаллизация производится при температуре 15—20° вместо требуемых 0—5°. Эти потери резко уменьшатся при непрерывной работе.

Наконец, довольно велики были также чисто механические потери: на ионообменной установке — в связи с трудностью своевременного быстрого переключения отборов; на вакуум-выпарке — в связи с вспениванием и перебросами; при фильтрации — с плохо промытым осадком; потери при мойке емкостей и др. Эти потери будут ликвидированы или резко уменьшены при дооборудовании установки в период ремонта.

Есть все основания полагать, что при непрерывной работе с возвратом маточников, при оптимальном режиме гидролиза и при хорошей промывке фильтрационных осадков легко может быть достигнут выход как глутаминовой кислоты, так и бетаина — 70—75% от теоретического (как было показано

выше, в лабораторных условиях (75%). В этом

$$7,4 \cdot 0,7 = 5,2 \text{ кг}$$

бетаина в виде мелассы с доводкой веса соответствующей. На 100 кг

$$\frac{5,2 \cdot 100}{132} = 3,94$$

$$\frac{12,1 \cdot 100}{132} = 9,18$$

Таким образом, выход готовой продукции может быть

а) при сох

$$\frac{13,1}{1,67 + 6,9} = 1,5$$

соляной кислотой

при замене их

б) при доводке соответствующей

Такие результаты достигаются при мелассе с доводкой бетаина

В крупном масштабе с мелассой с доводкой и 8% бетаина выход готовой продукции

а стоимость ре

Таким образом, выход готовой продукции с доводкой мелассы

выше, в лабораторных условиях, без возврата маточников перекристаллизации выход глутаминовой кислоты достигал 75%). В этом случае при опыте могло быть получено:

$$7,4 \cdot 0,7 = 5,2 \text{ кг глутаминовой кислоты и } 13,2 \cdot 0,7 \frac{153,5}{117} = 12,1 \text{ кг}$$

бетаина в виде хлоргидрата, где: 117 и 153,5 — молекулярные веса соответственно бетаина и его хлоргидрата.

На 100 кг сахара:

$$\frac{5,2 \cdot 100}{132} = 3,94 \text{ кг глутаминовой кислоты и}$$

$$\frac{12,1 \cdot 100}{132} = 9,18 \text{ кг хлоргидрата бетаина.}$$

Таким образом, стоимость реактивов на единицу продукции может быть снижена:

а) при сохранении достигнутого на установке выхода до

$$\frac{13,1}{1,67 + 6,9} = 1,53 \text{ руб. при использовании для регенерации}$$

$$\text{соляной кислоты и каустической соды и до } \frac{7,4}{1,67 + 6,9} = 0,87 \text{ руб.}$$

при замене их серной кислотой и аммиаком;

б) при достижении нормальных выходов (70%) получим соответственно:

$$\frac{13,1}{3,94 + 9,18} = 1,0 \text{ руб.}$$

$$\text{и } \frac{7,4}{3,94 + 9,18} = 0,57 \approx 0,6 \text{ руб/кг}$$

Такие результаты могут быть достигнуты при переработке мелассы с довольно высоким содержанием глутаминовой кислоты и бетаина.

В крупном производстве вполне вероятна переработка мелассы с менее высоким содержанием, например, 4% глутаминовой и 8% бетаина (по весу сахара). В этом случае выход готовой продукции на 100 кг сахара составит:

$$(4 + 8) \cdot 0,7 = 8,4 \text{ кг,}$$

а стоимость реактивов на единицу продукции составит:

$$\frac{7,4}{8,4} = 0,88 \approx 0,9 \text{ руб/кг.}$$

Таким образом, из полученных данных работы опытной установки следует, что используемая аппаратура проста и выпускается отечественной промышленностью, необходимость

в кислотостойкой аппаратуре для проведения горячих процессов — доведена до минимума.

Первые серии опытов, проведенные в пусковой период, и дальнейшие работы на установке в октябре — ноябре 1961 г. подтвердили правильность предложенной схемы [137, 215] и ее применимость для промышленного внедрения.

Подобраны и отработаны с некоторыми модификациями методы оперативного контроля технологического процесса, пригодные для производственных условий.

Экономическая целесообразность и рентабельность организации промышленного производства глутаминовой кислоты, бетаина и их производных из мелассы (и отходов ее переработки) по предложенной схеме, согласно полученным данным, не подлежат сомнению: стоимость 1 кг продукции (по основной статье — расход материалов) составляет 3,03 руб. и может быть доведена до 1 руб.

Опыт работы на этой установке показывает, что условия труда, в отличие от тяжелых условий на предприятиях с химическими схемами, — вполне нормальные и на крупном промышленном предприятии могут быть еще более улучшены.

Прежде чем перейти к описанию предлагаемой технологической схемы получения глутаминовой кислоты, глутамината натрия, ацидола из мелассы и отходов ее переработки, рассмотрим преимущества использования мелассы для данного производства [227, 228].

II. ПРЕИМУЩЕСТВА ИОНООБМЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ МЕЛАССЫ ПРИ СОЗДАНИИ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ

Известно, что в 100 кг свеклы содержится 75 кг воды и 25 кг полезных сухих веществ, из которых более 10 кг или 40% переходит в отходы, в основном — в жом (5 кг или 50%) и мелассу (4 кг или 40%). В свою очередь, более 60% сухих веществ мелассы составляет сахар, около 40% — общий несахар. 70% этих несахаров составляют азотистые несахара, в основном бетаин, глутаминовая и другие аминокислоты.

Следовательно, мелассу можно и должно рассматривать как весьма ценное, ежегодно возобновляемое высокосахаристое и химическое сырье, переработка которой может дать народному хозяйству СССР, кроме сахара или на его основе продуктов прежде всего весьма ценные (глутаминовая) аминокислоты и другие азотистые вещества (бетаин, холин и т. д.).

Отсюда, изучение рациональных путей и направления комплексной химической переработки мелассы с получением

дополните.
дей, аминс
ских матер

Наибол
наш взгля
ственно м
щенных са
миновой к
аминокисл

Попыт
ности особ
очистка со
кое улучш
ты ряда ст
и самое г
с мелассой

Провед
дов, осна

Однако
показала
нее объяс
ния схемы

Так, пе
необходим
связано со
очистке пр
зи с необх
охлажденн

На рег
ва кислот
нительные
единственн
нерентабел
ных заводс

В то ж
практическ
ных смол
умягчения
обесцвечив
лирования
216—218].

Однако
ной схемы,
лассообраз
тельных ко

дополнительных количеств сахара с тех же посевных площадей, аминокислот, других азотистых и безазотистых химических материалов является весьма актуальной задачей.

Наиболее перспективной в настоящее время является, на наш взгляд, комплексная химическая переработка непосредственно мелассы ионообменным способом с получением очищенных сахарных соков и извлечением одновременно глутаминовой кислоты, бетаина, холина, а в дальнейшем и других аминокислот [136].

Попытки применения ионообмена в сахарной промышленности особенно усилились в последнее время. Ионообменная очистка соков сулила, казалось, блестящие перспективы: резкое улучшение качества получаемого сахара и условий работы ряда станций (выпарной и варочно-кристаллизационной) и самое главное — почти полную ликвидацию потерь сахара с мелассой.

Проведенные исследования позволили создать ряд заводов, оснащенных цехами ионитной очистки сахарных соков.

Однако достаточно длительная эксплуатация этих цехов показала их малую экономическую эффективность. Последнее объясняется рядом технических трудностей осуществления схемы.

Так, перед пропуском через ионообменную установку необходимо сильное охлаждение больших количеств сока, что связано со значительными расходами холодной воды. При очистке происходит разбавление сока и, следовательно, в связи с необходимостью упарки в дальнейшем больших объемов охлажденного сока, увеличивается и расход пара и топлива.

На регенерацию ионитов расходуются большие количества кислоты, щелочи и обессоленной воды. Все эти дополнительные расходы производятся ради увеличения выхода единственного продукта — сахара. Безусловно, это оказалось нерентабельным и в настоящее время ионитные цехи сахарных заводов практически не работают.

В то же время усиленно разрабатываются и уже находят практическое применение схемы с использованием ионообменных смол и других адсорбентов для узких целей, в частности: умягчения соков (улучшение работы выпарных станций), обесцвечивания сиропов (улучшение качества сахара), регулирования pH в сахарорафинадном производстве и т. д. [145, 216—218].

Однако, несмотря на всю целесообразность вышеуказанной схемы, основная задача — получение путем снижения мелассообразования за счет ионообменной обработки дополнительных количеств сахара — при этом не решается.

Основная причина малой эффективности применения ионитной очистки в свеклосахарном производстве кроется, на наш взгляд, в недостаточно обоснованном выборе места ионитной очистки.

При очистке сока II-й сатурации (либо любого другого из соков) ионитная установка включается в технологическую схему производства. Помимо усложнения схемы, это приводит к значительному ограничению возможностей ионитной установки.

В то же время значительную часть перечисленных выше недостатков можно избежать, если ионитной очистке подвергать мелассу в самостоятельном производстве.

Сделаем краткое сопоставление условий работы ионообменных установок в схеме сахарного завода (очистка сока) и в самостоятельном производстве (очистка мелассы).

Успешные попытки очистки мелассы ионообменным способом для получения из нее сахара проводились неоднократно, однако общепризнанным является мнение, что такая очистка продукта с высоким содержанием несахаров экономически не оправдывается [3, 219].

При применении ионообмена только для получения сахара экономика будет примерно одинаковой, независимо от того, очищается ли сок или меласса, ибо количество дополнительно полученного сахара будет целиком и полностью зависеть от количества удаляемых несахаров и исключения таким путем их мелассообразующей способности.

Следовательно, при очистке мелассы количество дополнительно получаемого сахара будет примерно таким же, как и при очистке сока. Примерно одинаковыми будут также и расходы реактивов на регенерацию ионитов.

Соотношение отпускных цен на сахар-песок и сахар в мелассе также не должно оказывать влияния на экономику, так как и в том и другом случае стоимость сахара в мелассе будет накладываться на стоимость дополнительно получаемого сахара-песка.

Однако ряд нижеуказанных обстоятельств говорит о значительно большей целесообразности самостоятельной переработки мелассы.

В отличие от сахарного завода, самостоятельная переработка мелассы может производиться круглогодично. Это значит, что годовая производительность ионитной установки самостоятельного производства возрастет в 2—2,5 раза по сравнению с производительностью установки той же мощности в схеме сахарного завода.

При очи
нит имеется
значительно
уменьшения
вергают ох
связано об
большими р
Кроме то
версии ту ч
сатурационн

Опасност
ке мелассы
лассе, кисло
выше, чем п
значительно
щаемого ра
бывания рас

Данные,
раторной ио
водственным
сахарозы в
но не более
мелассе. Из
кристалличе
несахаров,
сахара (таб
ляет собой
целей или дл

При очи
сахара соста
лассе [220].
установки п
чительно сни
вать для ра
кой.

Серьезны
ки сатураци
анионитов. Д
димо иметь
вдвое) прев
ются очистк
раствор посл

Вышеуказ
самостоятель
слабоосновн

При очистке сахарных растворов по схеме катионит-анионит имеется большая опасность инверсии сахарозы ввиду значительного понижения рН раствора после катионита. Для уменьшения инверсии раствор перед ионитной очисткой подвергают охлаждению по крайней мере до 20°, а то и ниже, что связано обычно с рядом технических затруднений, а также большими расходами холодной воды.

Кроме того, вряд ли есть смысл подвергать опасности инверсии ту часть сахарозы, которая может быть извлечена из сатурационного сока без ионитной очистки.

Опасность инверсии остается и при самостоятельной очистке мелассы. Ввиду большой концентрации несахаров в мелассе, кислотность раствора после катионита даже несколько выше, чем при очистке сока. Однако в случае мелассы, это в значительной мере компенсируется меньшим объемом очищаемого раствора и, следовательно, меньшим временем пребывания раствора в установке.

Данные, полученные нами при очистке мелассы на лабораторной ионитной установке — в условиях, близких к производственным, — показывают, что количество инвертированной сахарозы в очищенном сахарном растворе составляет обычно не более 10% от общего количества сахарозы в исходной мелассе. Из очищенного раствора может быть извлечено в кристаллическом виде (с учетом мелассообразования за счет несахаров, неудаляемых ионитами) до 70, но не менее 60% сахара (табл. 8). Остаток после извлечения сахара представляет собой пищевую патоку, вполне пригодную для пищевых целей или для биохимической переработки.

При очистке сока ионитами извлечение дополнительного сахара составляет обычно не более 55% по весу сахара в мелассе [220]. В то же время потери сахара в промоях ионитной установки при самостоятельной переработке могут быть значительно снижены, так как жидкие промоя можно использовать для разбавления мелассы перед ионообменной обработкой.

Серьезным затруднением для применения ионитной очистки сатурационного сока является малая обменная емкость анионитов. Для полной деминерализации всего сока необходимо иметь в работе объем анионита, значительно (иногда вдвое) превышающий объем катионита. Чаше ограничиваются очисткой лишь части сока, нейтрализуя слабокислый раствор после анионита остальной частью неочищенного сока.

Вышеуказанные затруднения полностью снимаются при самостоятельной переработке мелассы. Обычно применяемые слабоосновные аниониты (АН-1, ЭДЭ-10П) сильно меняют

свою обменную емкость в зависимости от рН среды и концентрации поглощаемых кислот.

Так, статическая обменная емкость АН-1 составляет 0,2—0,3 мг·экв/г при рН 7 и —4,0—5,0 мг·экв/г при рН 1; ЭДЭ-10П — соответственно 1,5 и 7,8 мг·экв/г. Достаточно резко повышается обменная емкость с повышением концентрации кислоты.

Раствор мелассы, имеющий одинаковую с соком II-й сатурации концентрацию сухих веществ, примерно в четыре раза более концентрирован по несакхарам, чем сок II-й сатурации:

$$\text{т. е. } \frac{100-60}{100-90}=4,$$

где 60 и 90 — примерные значения доброкачественности мелассы и сока II-й сатурации.

Раствор после катионита при очистке мелассы имеет обычно рН около 1 вместо 2,0—2,2 при очистке сока II-й сатурации. Все это резко увеличивает использование обменной емкости анионита при очистке мелассы и уменьшает соответственно потребность в нем.

При лабораторной очистке мелассы по схеме катионит (КУ-2) — анионит (ЭДЭ-10П) соотношение потребных объемов катионита и анионита для получения полностью деминерализованного нейтрального сахарного раствора (работа до проскока) составляло примерно 1,5:1 (в весовом выражении еще больше), т. е. использование анионита повышалось почти втрое, что соответственно уменьшало потребность в анионите.

Необходимо отметить, что использование сильноосновных анионитов, уменьшая влияние концентрации поглощаемых кислот, в то же время сильно повышает потребность в регенерирующем растворе.

Наконец, наиболее существенным аргументом самостоятельной ионообменной переработки мелассы является то, что при этом имеет место комплексность переработки и значительно облегчается извлечение из состава несакхаров мелассы бетаин и др. Такая комплексность позволяет резко улучшить экономические показатели работы ионитной установки, так как достаточно высокие расходы по регенерации будут отнесены не только на сахар, но и на целый ряд других продуктов.

Целесообразность такой переработки мелассы, на наш

взгляд, не
исследова

Глутам
мелассы м
только из
но-спиртов
вом испол
ся значито
мическими
лучшим с
средственн

В само
ве доволь
следующей
если при
щего посл
может быт
ем и крист

В наст
зуется для
рассматри
лоты. Одр
меньше, че
ется куль
после сеп
ми не раст
затрудняет
то же врем
скими при
что значит
цию ионито

Поэтом
на ионитн
раствор по
или частич
части сахар

Разумее
ра в значи
ние перера
мическом р
ства спирта

Однако
для получе
растительно

взгляд, не подлежит сомнению, на что указывают и другие исследователи [221].

Глутаминовая кислота, бетаин и другие ценные несахара мелассы могут быть извлечены ионообменным способом не только из мелассы, но и из продуктов ее переработки — паточно-спиртовой барды, сепарационного щелока. Преимуществом использования ионообменных смол для этой цели является значительно более высокий, по сравнению с обычными химическими способами, эффект извлечения веществ. Однако лучшим сырьем для этого необходимо все же считать непосредственно мелассу.

В самом деле, вряд ли есть необходимость в строительстве довольно сложных установок по сепарации сахара (с последующей переработкой щелока ионообменным способом), если при непосредственной переработке мелассы из отходящего после ионитной установки очищенного раствора сахар может быть извлечен самыми обычными методами — сгущением и кристаллизацией [136].

В настоящее время значительная часть мелассы используется для производства спирта, а паточно-спиртовая барда рассматривается как сырье для получения глутаминовой кислоты. Однако содержание глутаминовой кислоты в барде меньше, чем в исходной мелассе, так как часть ее используется культурами брожения [43, 44, 87]. Барда даже после сепарирования обычно сильно загрязнена органическими нерастворимыми и коллоидными примесями, что сильно затрудняет ее переработку и уменьшает выход продукции. В то же время она значительно более загрязнена и неорганическими примесями (ввиду добавки солей перед брожением), что значительно увеличивает расход реактивов на регенерацию ионитов и уменьшает производительность установки.

Поэтому и в этом случае целесообразно перерабатывать на ионитной установке непосредственно мелассу и лишь раствор после ионообменной очистки направлять полностью или частично (после кристаллизации и извлечения основной части сахара) на биохимическую переработку.

Разумеется, использование очищенного сахарного раствора в значительной мере определяются тем, какое направление переработки мелассы осуществляется в данном экономическом районе и имеется ли сырьевая база для производства спирта.

Однако при всех условиях необходимо иметь в виду, что для получения спирта пригодны многие виды непищевого растительного сырья.

Таким образом, на наш взгляд, не подлежит сомнению, что наиболее целесообразным направлением использования мелассы является ее ионообменная комплексная химическая переработка с получением сахарозы, пищевой патоки, глутаминовой кислоты, ее ценных солей, ацидола, а в перспективе — и других аминокислот и холина.

Такой путь утилизации мелассы позволяет увеличить выработку сахара с тех же посевных площадей свеклы на 10—15%, глутаминовой и других аминокислот может быть выработано почти вдвое больше [135], чем из барды и даже щелока. В последнем случае оказалось, что кроме вышеуказанного недостатка ионообменного использования щелока, при его хранении усиленно развиваются микробиологические процессы, и глутаминовая кислота, как и при брожении, теряется [3, 222].

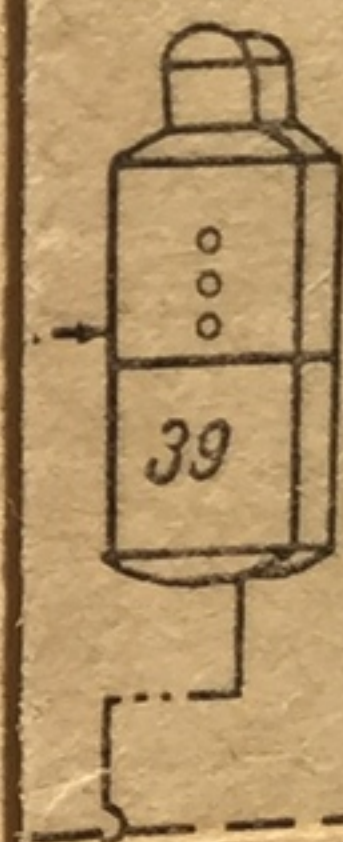
Следовательно, щелок, как и барда, не является высококачественным сырьем для производства аминокислот.

12. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ МОНОНАТРИЙГЛУТАМИНАТА И СОЛЯНОКИСЛОГО БЕТАИНА ИЗ МЕЛАССЫ, БАРДЫ, СЕПАРАЦИОННОГО ЩЕЛОКА ИОНООБМЕННЫМ МЕТОДОМ

Меласса из резервуара 1 насосом подается в мешалку 3, где к ней добавляется конденсат и готовится раствор с бриксом 14—16°. Приготовленный раствор переводится в сборник 6 над ионитной батареей (рис. 21).

При работе с паточно-спиртовой бардой в последнюю в мешалке 2 добавляется незначительное количество отработанного активированного угля или кизельгура, хорошо перемешивается, пропускается через фильтрпресс 4 или на барабанном вакуум-фильтре с нанесенным фильтрующим слоем. Фильтрат из сборника 5 перекачивается насосом в сборник 6 над ионитной батареей. Из сборника 6 перерабатываемый раствор поступает вначале на колонку 7—с катионитом, а затем на колонку 8—с анионитом. При этом на катионит из раствора переходят катионы, а также бетаин. На анионите улавливаются все кислоты, а облагороженный сахарный раствор (в случае работы на мелассе) или используется для получения белого сахара по обычной схеме сахарного производства, или поступает на спиртовой завод для биохимической переработки.

Пропускание раствора из сборника 6 через колонку длится до полного насыщения ионообменной смолы. Затем из нее конденсатом выталкивается оставшийся раствор на соседнюю



лежит сомнению,
ем использования
ксная химическая
ой патоки, глута-
а, а в перспекти-

нет увеличить вы-
ей свеклы на 10—
может быть выра-
оды и даже щело-
ме вышеуказанно-
и щелока, при его
огические процес-
рожении, теряется

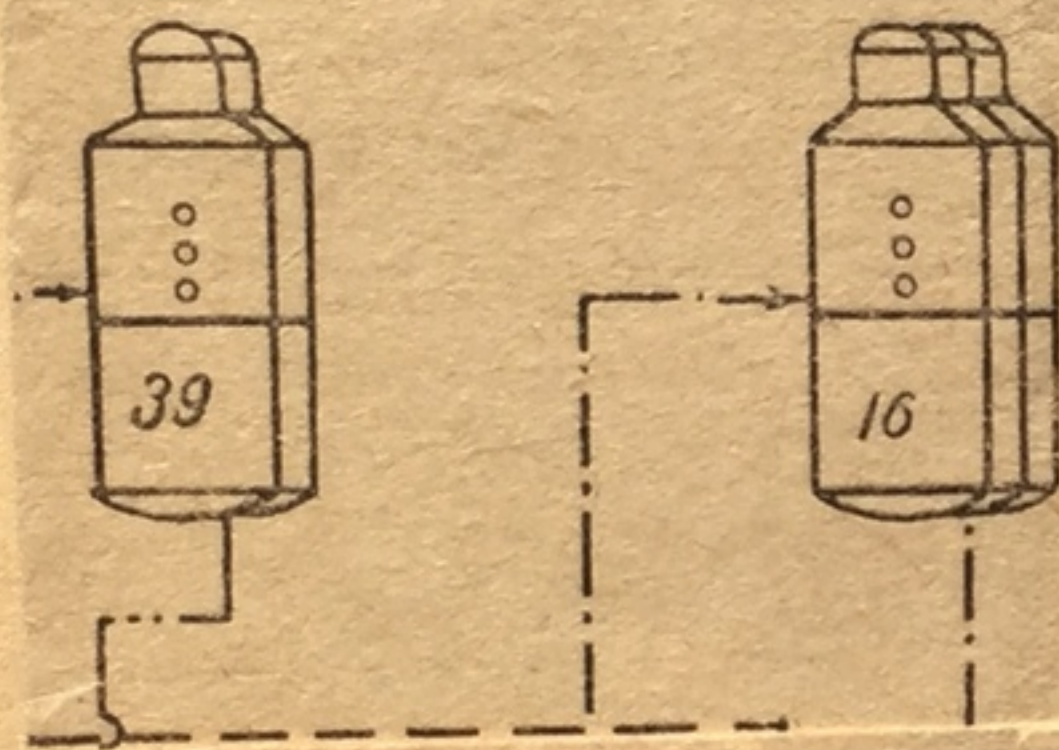
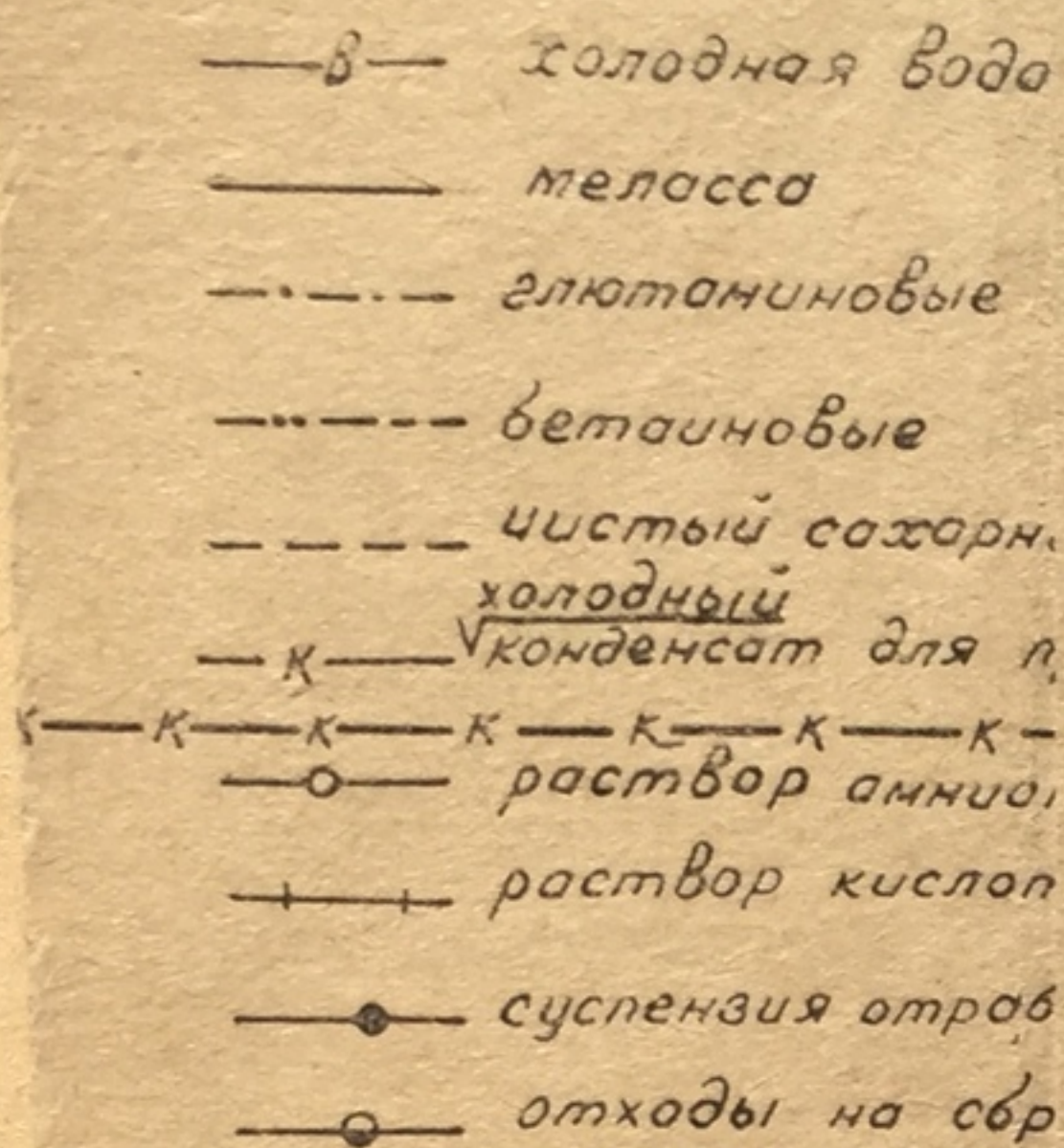
является высоко-
инокислот.

УЧЕНИЯ СЛОГО БЕТАИНА ГО ЩЕЛОКА

тся в мешалку 3,
я раствор с брик-
еводится в сбор-

й в последнюю в
чество отработан-
, хорошо переме-
4 или на барабан-
трующим слоем.
сосом в сборник 6
перерабатываемый
катионитом, а за-
катионит из раст-
На анионите улав-
сахарный раствор
уется для получе-
ного производства,
мической перера-

рез колонку длит-
олы. Затем из нее
твор на соседнюю



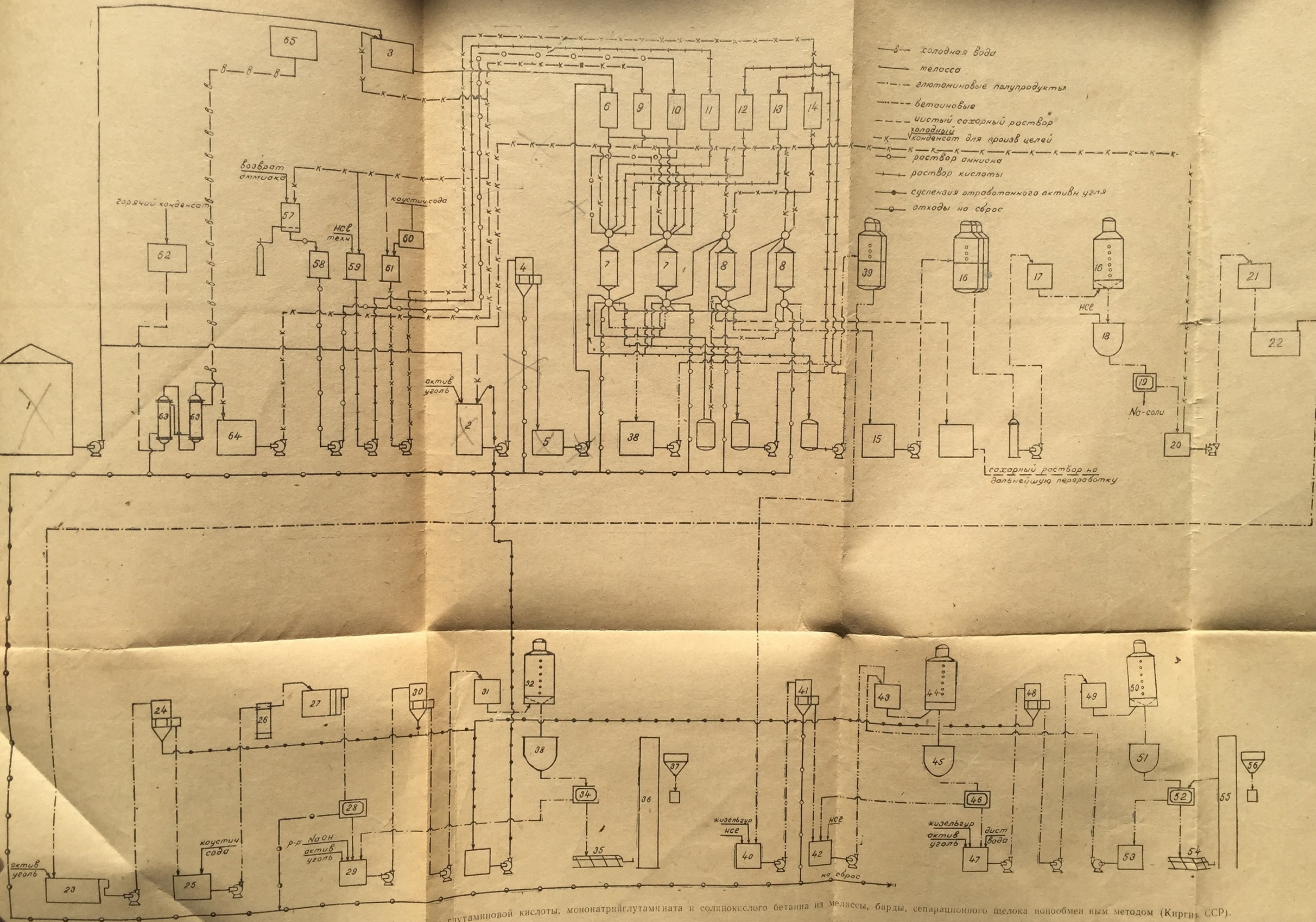


Рис. 21. Технологическая схема получения глютаминовой кислоты, мононатрийглютамната и солянокислого бетаина из мелассы, барды, сепарационного щелока ионообменным методом (Киргиз ССР).

инению,
зования
ическая
глута-
спекти-

ить вы-
на 10—
выра-
щело-
азанно-
при его
процес-
ряется
ысоко-

ИНА

лку 3,
брик-
сбор-

ую в
ботан-
реме-
абан-
слоем.
ник 6
емый
а за-
раст-
улав-
створ
луче-
ства,
рера-

длит-
в нее
нюю

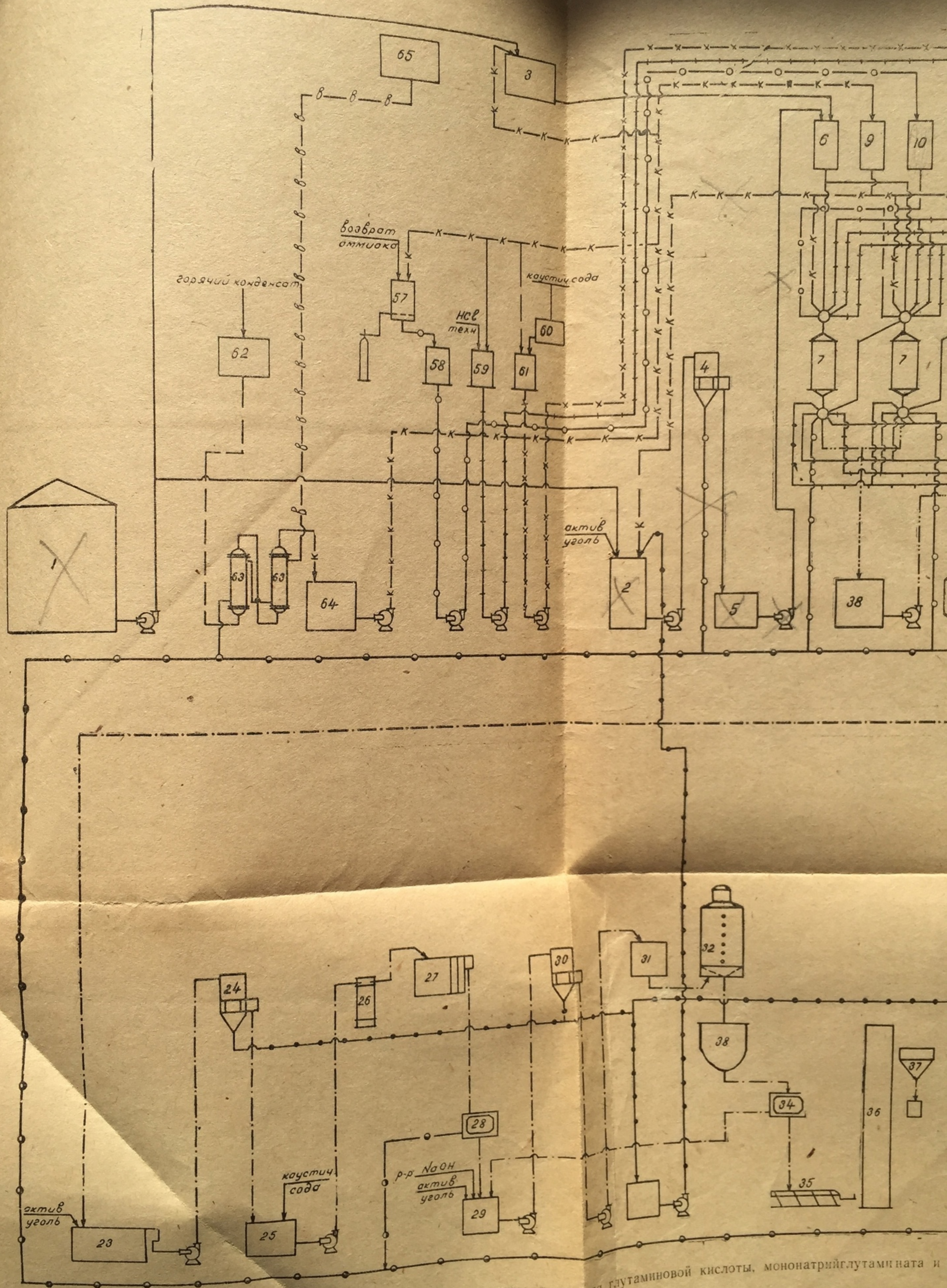
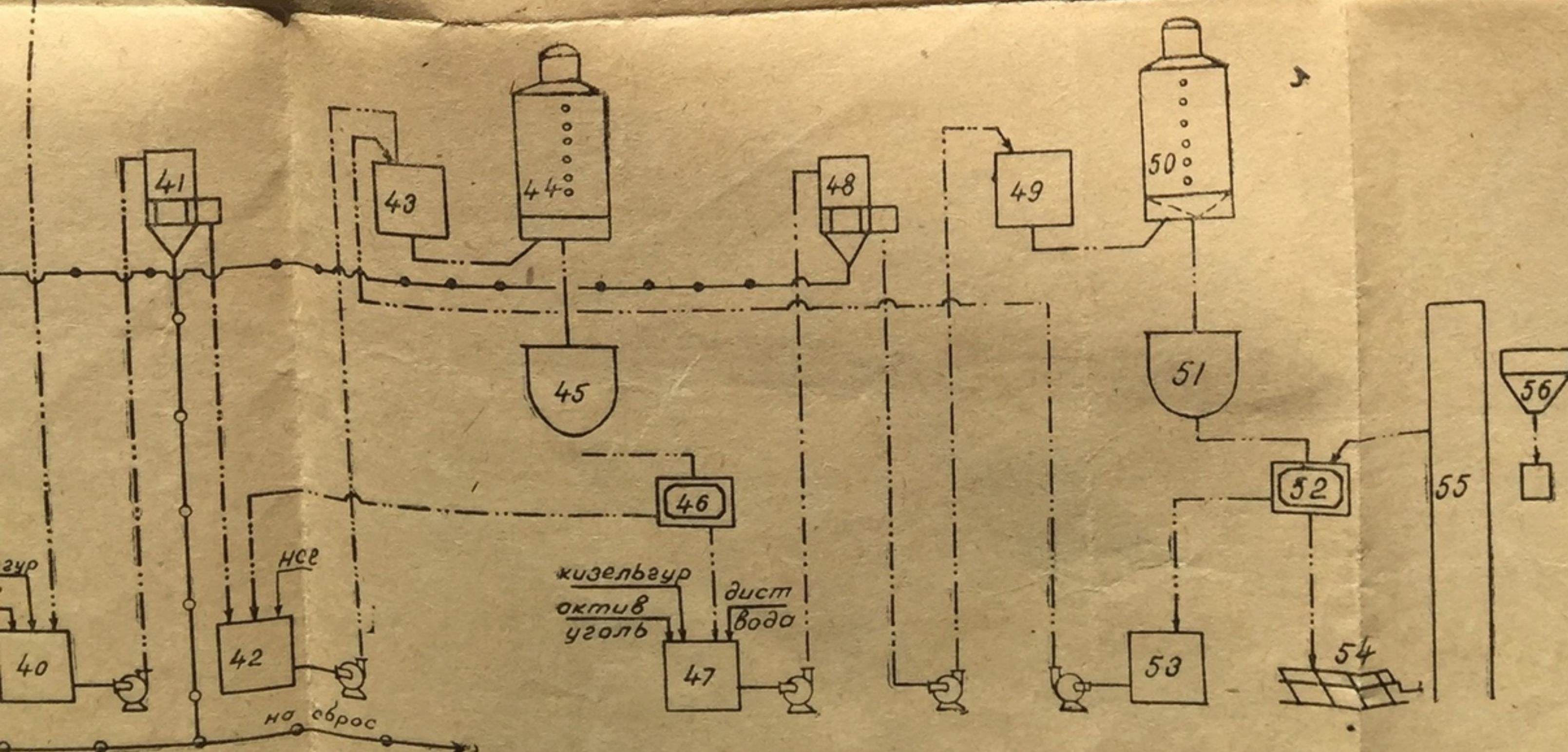
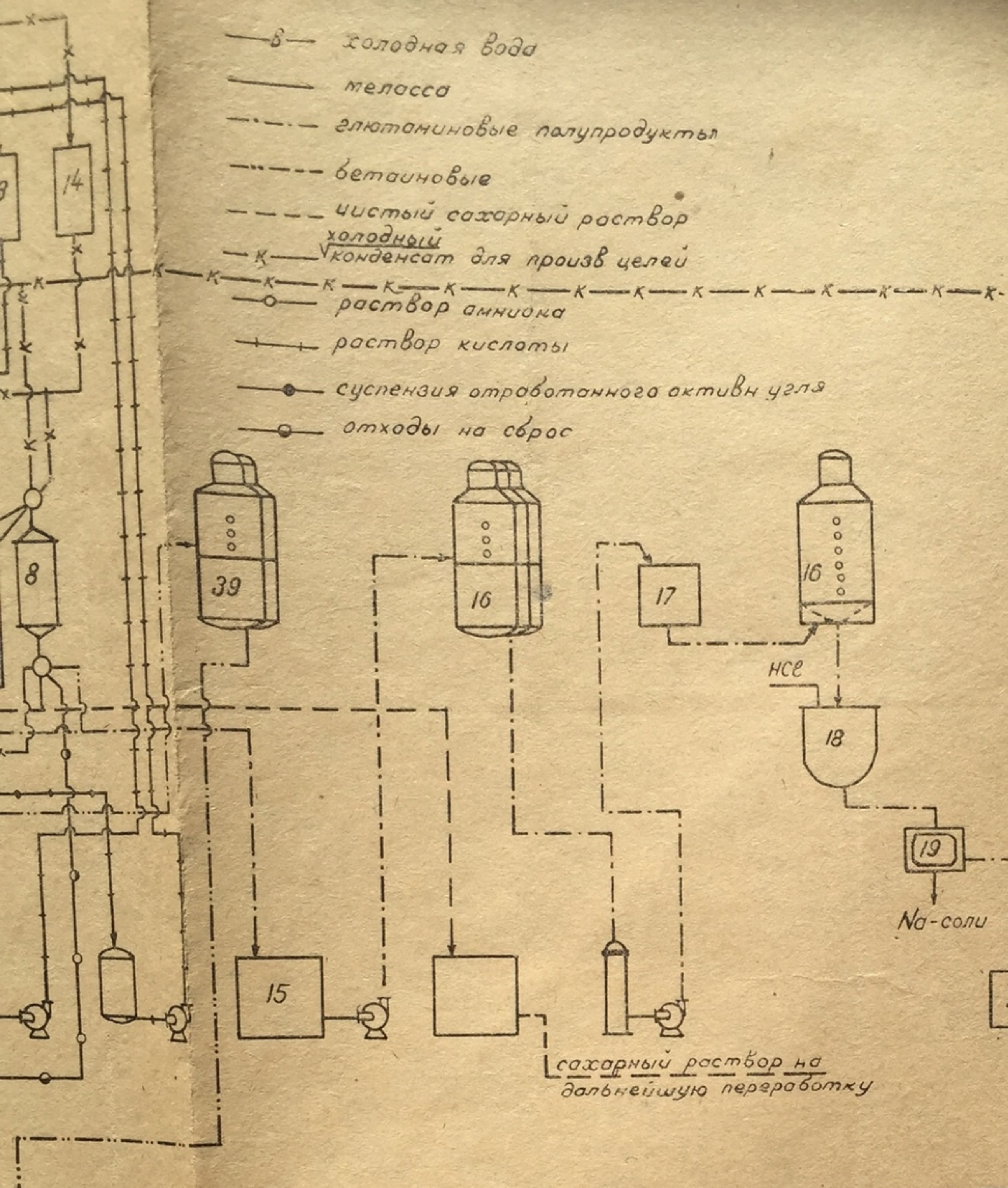
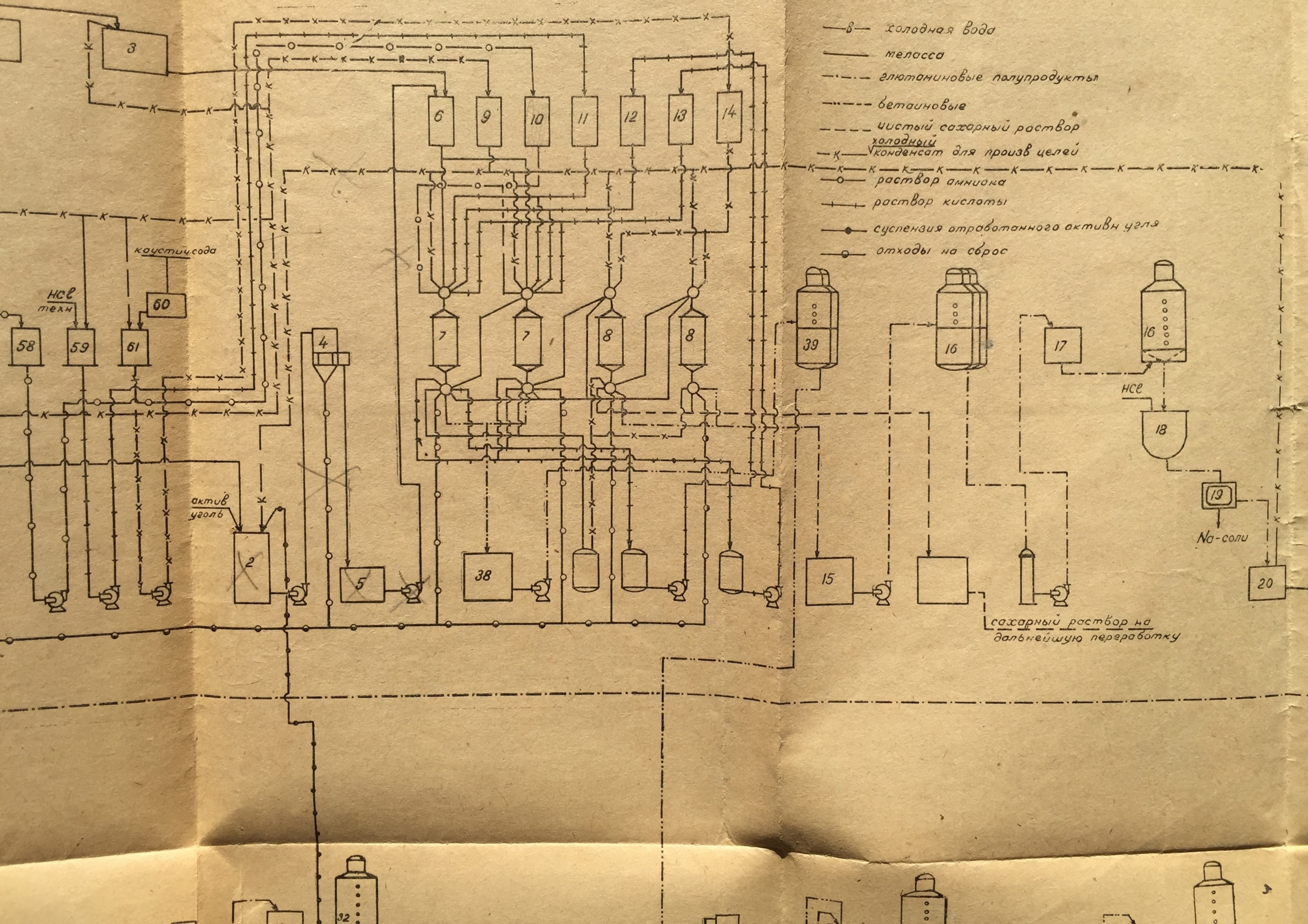


Рис. 21. Технологическая схема получения глутаминовой кислоты, моносодия глутамата и



кислого бетанна из мелассы, барды, сепарационного щелока ионообменным методом (Киргиз. ССР).



нию,
ния
ская
ута-
кти-

вы-
0—
ра-
ло-
но-
его
ес-
ся

ко-

3,

к-
р-

в

н-

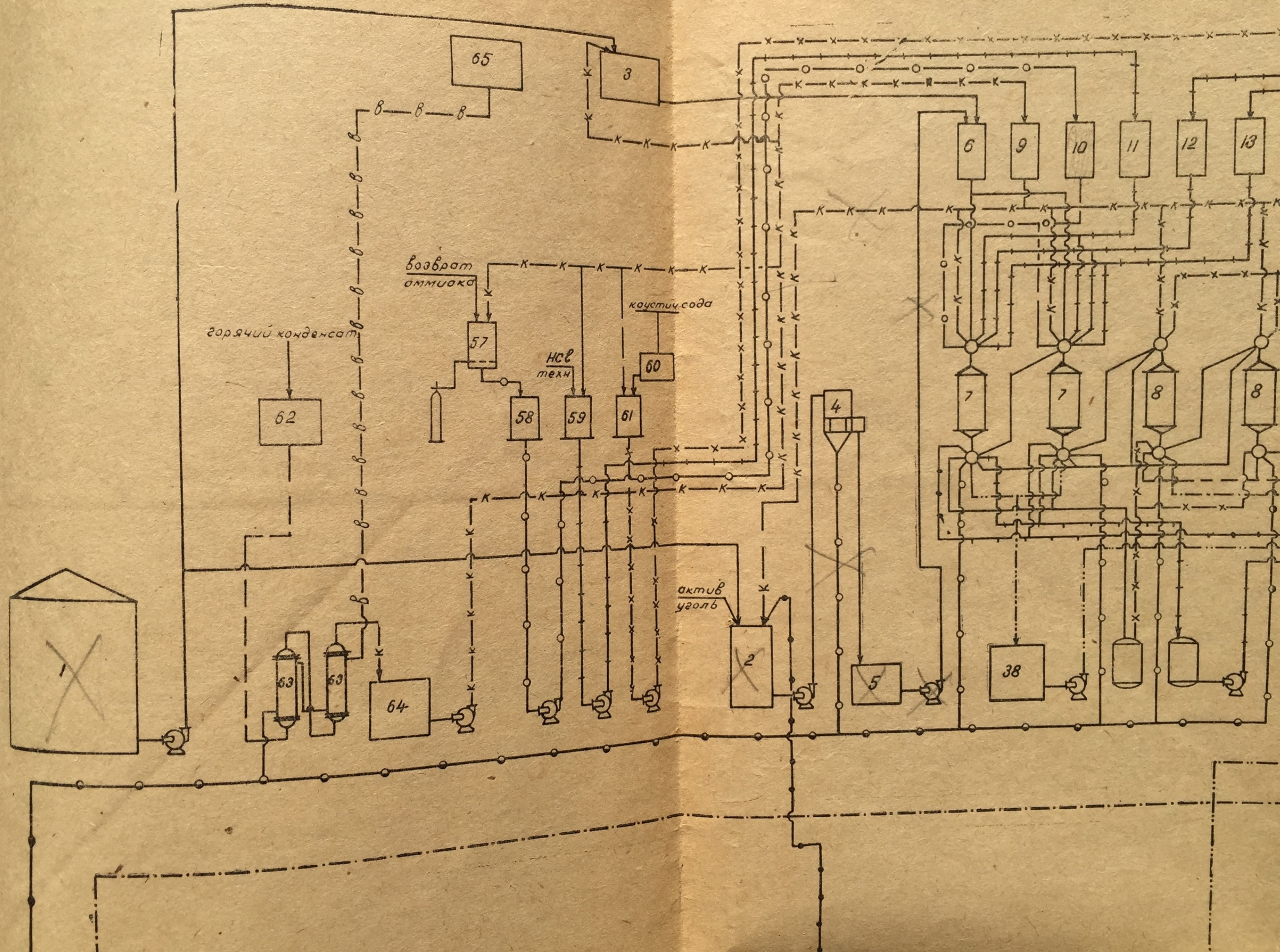
е-

н-

л.

6

й



барабан-
м слоем.
сборник б
тываемый
гом, а за-
т из раст-
ите улав-
раствор
получе-
водства,
перера-

ку длит-
м из нее
оседнюю

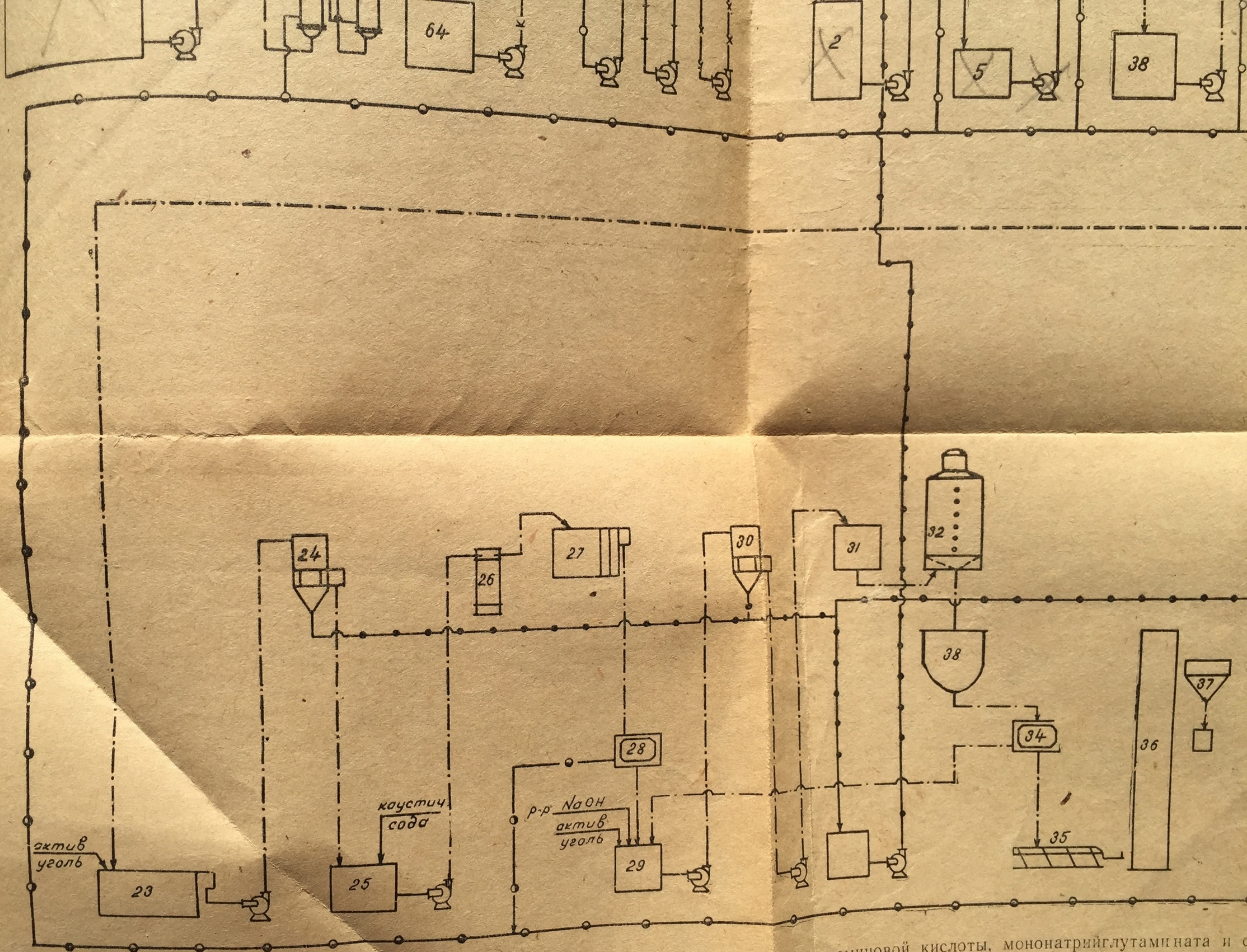
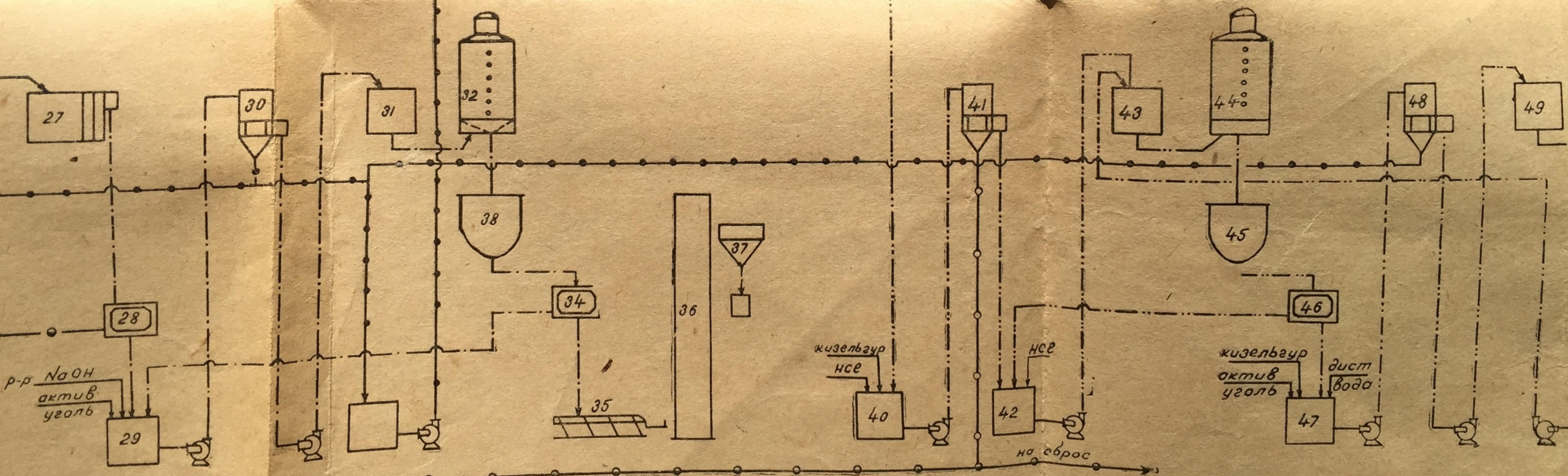
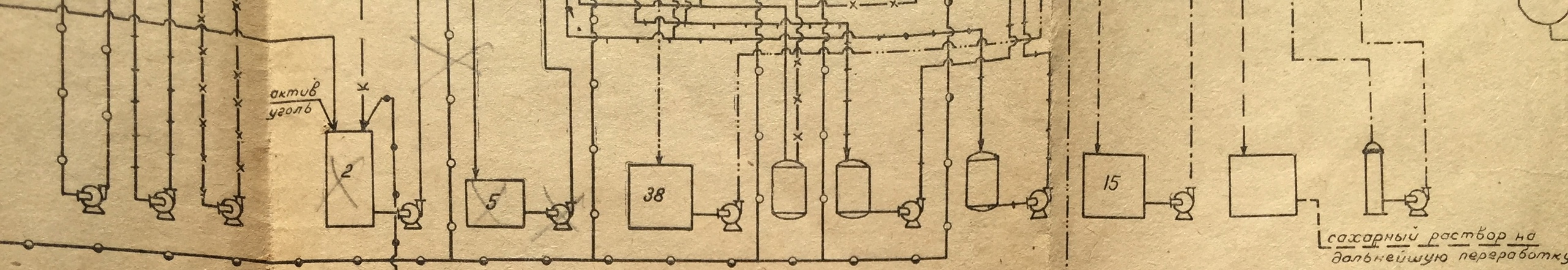
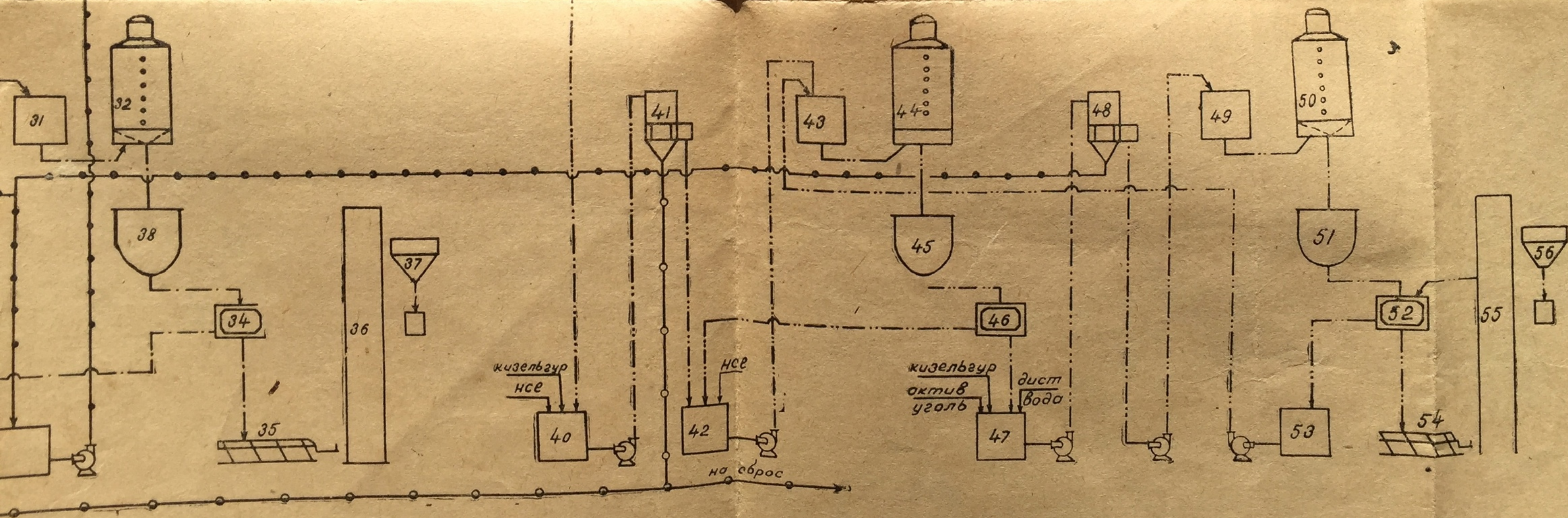
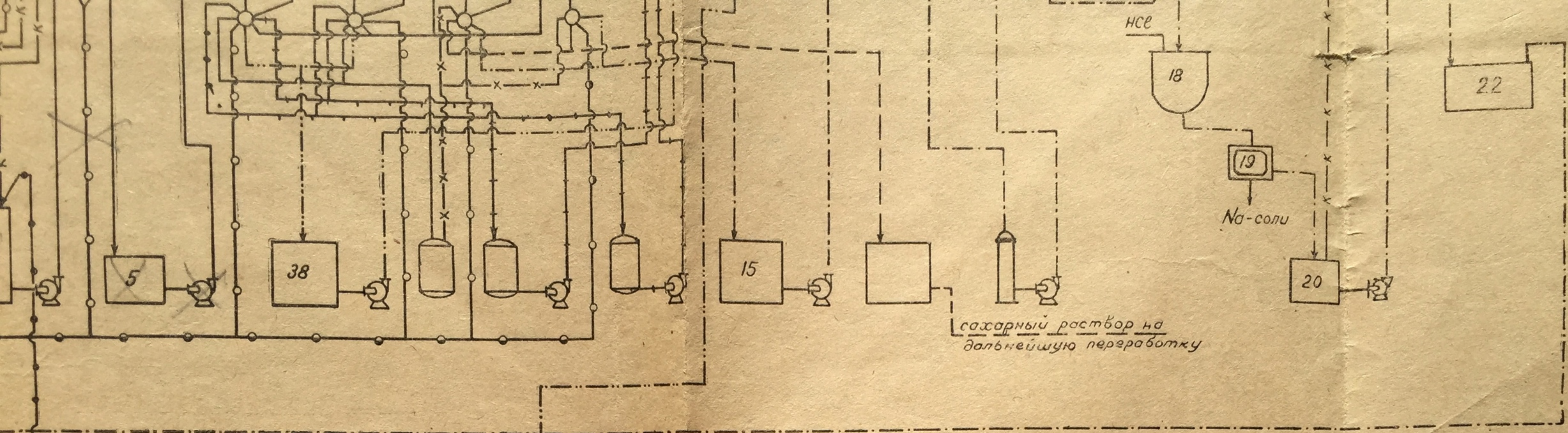


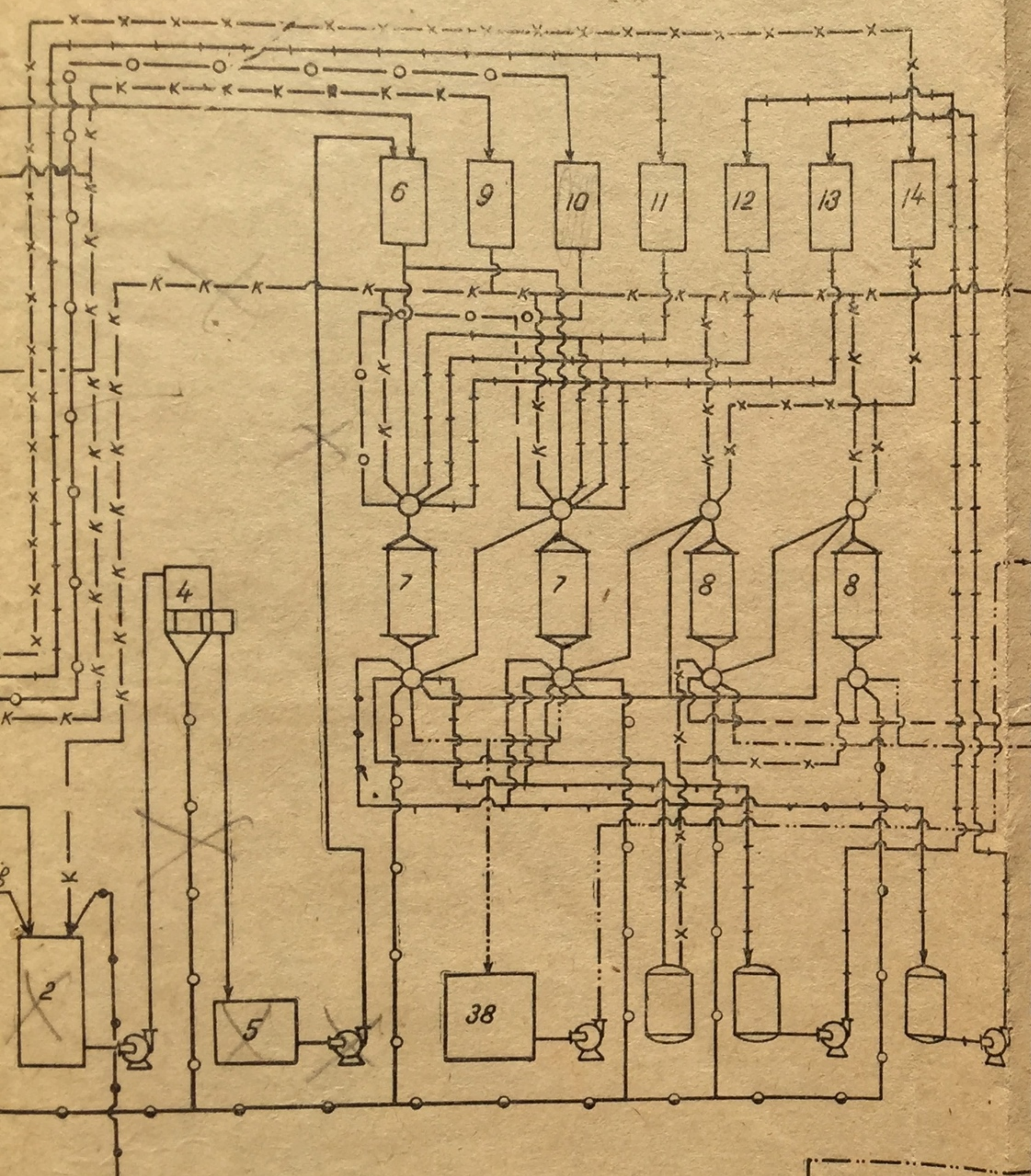
Рис. 21. Технологическая схема получения глутаминовой кислоты, моносодия глутамата и натрия глутамата



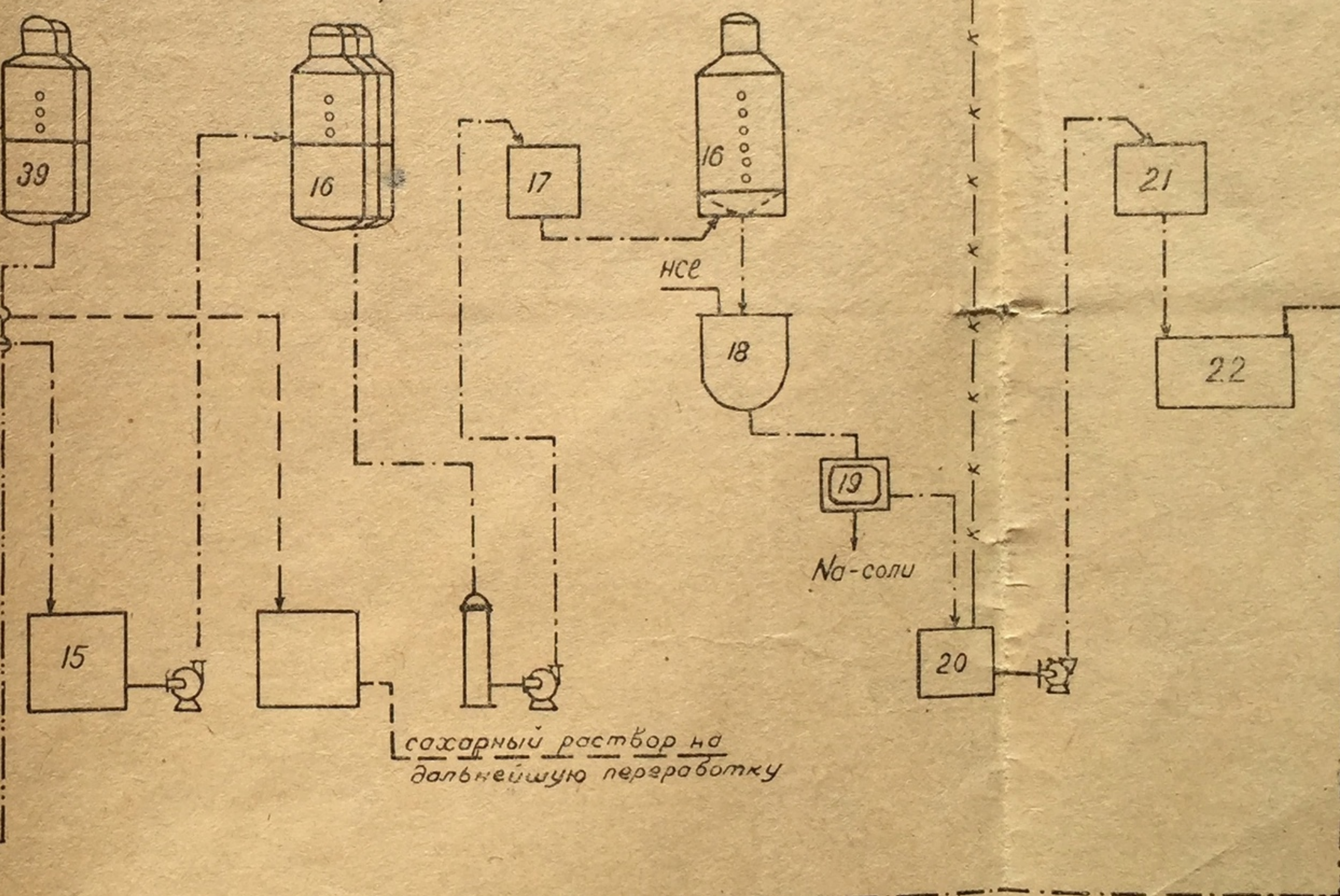
технологическая схема получения глутаминовой кислоты, моносодия глутамата и солянокислого бетаина из мелассы, барды, сепарационного щелока ионообменным



аминовой кислоты, моносодияглутамината и солянокислого бетаина из мелассы, барды, сепарационного щелока ионообменным методом (Киргиз. ССР).



- в — холодная вода
- меласса
- — — — — глютаминовые полупродукты
- — — — — бетаиновые
- — — — — чистый сахарный раствор
- К — конденсат для произв целлю
- К — раствор аммиака
- К — раствор кислоты
- • — суспензия отработанного активн угля
- • — отходы на сброс



колонку и производится промывка до нейтральной реакции. Весь промой сбрасывается в канаву. После этого с катионита элюируется бетаин — 5%-ным водным раствором аммиака. Этот раствор готовится в реакторе 57 и из сборника 58 перекачивается в сборник 10, откуда направляется на элюацию.

Выходящий бетаиновый элюат собирается в сборник 38 и по мере необходимости забирается на дальнейшую переработку.

Глутаминовая и пироглутаминовая кислоты элюируются 1 *n* раствором щелочи. Последняя готовится в сборнике 61 и перекачивается в напорный сборник 14. Глутаминовый элюат собирается в сборнике 15, откуда берется на дальнейшую переработку.

После элюации ионообменные смолы вновь промываются конденсатом до нейтральной реакции. При этом анионит восстанавливает свою обменную емкость — т. е. он отрегенирован, а катиониту требуется провести регенерацию, для чего используется 1 *n* раствор соляной (или серной) кислоты, приготавливаемый в сборнике 59 и собранный в напорном сборнике 11. По отсутствию ионов кальция в регенерате (в нейтральной или слабощелочной среде) определяются конец пропускания кислоты через катионит. Промытый после этого до нейтральной реакции катионит считается отрегенированным.

Получение ацидола

Бетаиновый элюат из сборника 38 забирается на двухступенчатую вакуум-выпарную установку 39, где упаривается до брикса 40—50° (по рефрактометру) и собирается в кислотостойкой мешалке 40. Конденсат от вторичного пара первой ступени выпарки, содержащий аммиак, возвращается для приготовления соответствующего раствора для элюации бетаина. Сгущенный бетаиновый элюат подкисляется концентрированной HCl до pH 2,5—3, после чего выпадают в осадок гуминовые вещества. После добавки к суспензии дренирующего вещества (кизельгур или уголь) и размешивания суспензия пропускается через фильтрпресс 41. Фильтрат из сборника 42 после подкисления до pH 0,8—1,0 перекачивается в сборник 43 перед вакуум-аппаратом. Оттуда после подогрева до температуры кипения в вакуум-аппарате 44, берется на уваривание до кристаллосодержащей массы. Последняя выпускается в кристаллизатор 45, где в течение 24 ч дополнительно кристаллизуется ацидол. Утфелеобразная масса футельно кристаллизуется ацидол. Утфелеобразная масса футельно кристаллизуется ацидол. Утфелеобразная масса футельно кристаллизуется ацидол. Маточник возвращается на подкис-

ление в мешалку 42 и периодически, при необходимости, может выводиться из производства.

Полученный с центрифуги кристаллический сырой ацидол растворяется чистым конденсатом (дистиллированной водой) до Бр-30 и обрабатывается активированным углем в количестве 10% по объему. После перемешивания в течение 30 мин суспензия из мешалки 47 отфильтровывается на фильтрпрес-се 48. Фильтрат собирается в сборнике 49, откуда берется в вакуум-аппарат 50, где уваривается «на кристалл». Кашеобразная масса выпускается в кристаллизатор 51, где происходит дальнейшая кристаллизация при охлаждении до 5—10° в течение 4—6 ч. Полученные кристаллы чистого ацидола отделяются на центрифуге 52, там же промываются ацидолевым клерсом и транспортирующим устройством 54 направляются в сушилку 55, а затем на упаковку в тару 56.

Получение глутаминовой кислоты и мононатрийглутамината

Глутаминовый элюат из сборника 15 забирается на вакуум-выпарку 16, где упаривается до Бр-55—60. Сгущенный элюат уваривается в вакуум-аппарате 16 «на кристалл», спускается в кислотостойкую мешалку 18 и там подкисляется до pH 1. Затем туда же задается дополнительное количество концентрированной соляной кислоты с таким расчетом, чтобы вся образовавшаяся из пироглутаминовой и имеющаяся уже там глутаминовая кислота могла образовать после гидролиза хлоргидрат глутаминовой кислоты (примерно 0,75 л концентрированной х. ч. HCl на каждые 10 л уваренного глутаминового элюата). После подкисления суспензия пропускается через центрифугу 19. Фильтрат собирается в сборнике 20, а соли могут быть использованы для хозяйственных нужд. В сборнике фильтрат разбавляется конденсатом до Бр-40—42 и направляется через промежуточную емкость 21 на гидролиз в аппарате 22. Гидролизат собирается в сборнике 23, обрабатывается в течение 60 мин активированным углем, в количестве 20% по объему, отфильтровывается на фильтрпрессе 24. Фильтрат обрабатывается в нейтрализаторе 25 чистым 5 н по NaOH раствором каустической соды до pH 3,0—3,2 и после охлаждения до 5° в холодильнике 26 направляется на 48—72 ч в кристаллизатор 27. Выпавшая в осадок сырая глутаминовая кислота отделяется от маточника на центрифуге 28. Маточник сбрасывается в канаву. Сырая глутаминовая кислота растворяется в 8—10%-ном растворе NaOH до pH 6,5—6,8, обесцвечивается активированным углем (5—8% по объему) в мешалке 29 при перемешивании в течение 1 ч и отфильтровывается

на фильт
куда бер
тем при
зуется м
ются от
ся на у
тамината
вращает
Чисть

на вакуу
Из с
цинскую
вая кисл
Раствор
му), от
3,2 и ста
Выпавш
вергаец
под ваку

Ионо
ном три
Перв
ботка н
бетаина,
а из рас
токи.

Втор
здесь оч
химичес
выработ
таминов
некотор

Трет
биохими
специал
глутами
из сепар

Но е
ются ба
реработ
с завод
лексную

на фильтрпрессе 30. Фильтрат собирается в сборнике 31, откуда берется на уваривание в вакуум-выпарке до $B_r=58$. Затем при охлаждении со скоростью $0,5-0,7^\circ$ в час кристаллизуется мононатрийглутаминат. Кристаллы последнего отделяются от маточника на центрифуге 34. Маточник возвращается на упаривание с глутаминовым элюатом. Кристаллы глутамината промываются глутаминатным клерсом. Промой возвращается в мешалку 29.

Чистый глутаминат транспортируется транспортером 35 на вакуум-сушку 36 и после охлаждения упаковывается.

Из сырой глутаминовой кислоты можно получить медицинскую глутаминовую кислоту. Для этого сырая глутаминовая кислота растворяется в 5%-ном растворе чистой НС!. Раствор осветляется активированным углем ($\approx 5\%$ по объему), отфильтровывается. Фильтрат нейтрализуется до рН 3,2 и ставится на кристаллизацию при $5-10^\circ$ в течение 6-8 ч. Выпавшая в осадок кислота отделяется на центрифуге и подвергается горячей перекристаллизации, затем высушивается под вакуумом и упаковывается.

13. НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ МЕЛАССЫ

Ионообменные методы позволяют осуществлять в основном три направления переработки мелассы.

Первое направление — комплексная химическая переработка непосредственно мелассы с получением хлоргидрата бетаина, глутамината натрия (или глутаминовой кислоты), а из раствора очищенной мелассы — сахарозы и пищевой патоки.

Второе направление может отличаться от первого тем, что здесь очищенные сахарные растворы используются для биохимической переработки на спирт. В этом случае могут быть выработаны те же количества глутамината натрия или глутаминовой кислоты, ацидола, а из сахара мелассы — спирт, некоторые эфиры и т. д.

Третье направление — сначала меласса подвергается или биохимической переработке, или из нее получают сахар на специальном сепарационном заводе. Глутаминат натрия или глутаминовую кислоту и ацидол получают или из барды, или из сепарационного щелока.

Но если для получения глутаминовой кислоты используются барда и щелок, то выход ее будет ниже, а стоимость переработки — выше. Кроме того, в последнем случае, наряду с заводом, способным осуществлять непосредственную комплексную химическую переработку мелассы с получением очи-

ценных сахарных растворов без всяких на то затрат, будет существовать сепарационный цех только для получения сахара из мелассы, хотя в этом вовсе нет никакой нужды. Этот цех при наличии завода по переработке мелассы ионообменным способом — лишний и не нужен.

На наш взгляд, наиболее экономически выгодным и целесообразным является или первое, или (при наличии в данном экономическом районе паточно-спиртового завода) — второе направление переработки мелассы [135].

На современном этапе развития техники продолжение строительства цехов известковой сепарации сахара из мелассы совершенно нецелесообразно и нерентабельно, ибо применение ионообмена позволяет на одном заводе осуществлять непосредственную комплексную химическую переработку мелассы с получением всего многообразия ценных веществ, содержащихся в сахарной свекле и накапливающихся в мелассе. В то же время в СССР уже действуют сепарационные цехи при многих заводах, а в проектах новых сахарных заводов предусматриваются цехи известковой сепарации сахара из мелассы.

Необходимо пересмотреть эти проекты с целью создания нового типового проекта сахарных заводов с учетом возможности организации в ряде районов нашей страны вместо сепарационных цехов — достаточно крупные и рентабельные заводы по комплексной химической переработке непосредственно мелассы, с получением глутаминовой кислоты, ее солей, других аминокислот, бетаина, холина и их производных, сахара, пищевой патоки или веществ биохимической переработки сахаросодержащих полупродуктов.

Что же касается использования щелока известковой сепарации сахара из мелассы, то там, где эти цехи уже действуют, наиболее разумным является не ионообменная переработка щелока, а переработка по химической схеме с щелочным гидролизом, с учетом имеющегося опыта работы по этой схеме.

Ориентировочные подсчеты и расчет продуктов показывают, что при осуществлении первого или второго направлений комплексной химической переработки мелассы по предлагаемой нами схеме стоимость одного килограмма продукта (глутаминовой кислоты плюс ацидол) на 500-тонном заводе по глутаминату натрия может быть доведена до 60 коп.

Усовершенствование технологической схемы, внедрение автоматизации и механизации производственных процессов позволят еще больше сократить расходы на единицу выпускаемой продукции.

И
прим
дост
Г
тыва
хими
чени
ным
ляют
высо
И
тий
прои
расп
этого
том
Отеч
кие,
ЭДЭ-
ны д
го и
для д
Сл
глута
хими
возмо
ния и
вых у
1. химия»
2. Food In
3. логия с
ред. пр
4. (1949)
5. К
531—53
6. Э
7. Н
N 4482,
8. Н

Из вышеизложенного видно, что технологические схемы с применением ионного обмена свободны от многих из тех недостатков, которые свойственны химическим схемам.

Применение методов ионного обмена позволяет перерабатывать разбавленное, иногда некондиционное, с точки зрения химических методов, сырье и получать высокий эффект извлечения веществ. В целом технологические схемы с ионообменным методом переработки являются прогрессивными, позволяют интенсифицировать процессы производства, добиваться высокой комплексности переработки сырья.

Изучение вопросов, связанных с организацией предприятий по производству глутаминовой кислоты, бетаина и их производных показывает, что отечественная промышленность располагает всем многообразием сырья, необходимого для этого производства, но к выбору сырья надо подходить с учетом конкретных условий в каждом экономическом районе. Отечественная промышленность вырабатывает достаточно емкие, механически устойчивые ионообменные смолы (КУ-2, ЭДЭ-10П и др.), которые с успехом могут быть использованы для этого производства. Отечественные заводы химического и пищевого машиностроения выпускают всю необходимую для данного производства аппаратуру и оборудование.

Следовательно, организация предприятий по выработке глутаминовых, бетаиновых и др. продуктов при комплексной химической переработке мелассы ионообменным способом возможна на базе использования отечественного оборудования и материалов и нет необходимости во ввозе глутаминовых установок из-за рубежа.

Поступила 1.XII 1961 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Збарский Б. И., Иванов И. И., Мордашев С. Р. «Биохимия», Медгиз (1954).
2. Ikeda K. a. Suzuki S. англ. патент 9440, 21, 4, 1909. Canadian Food Industries, vol. 26, N 8, (1955).
3. Шнейдер Ф., Гофман-Вольбек Г. П. Сб. статей «Технология сахара», стр. 44—45, 350 (1958), М., Пищепромиздат, перевод под ред. проф. П. М. Силина.
4. Цитируется по словарю органических соединений, т. II, стр. 119 (1949) (англ.).
5. Кометиани П. А. «Сообщения АН Груз. ССР», т. XII, № 9, 531—538 (1951).
6. Этингоф Р. Н. «Биохимия», 20, № 5, 591—596 (1955).
7. Böstrom H., Roden L., Westermarck A. Nature, 176, N 4482, 601—602 (1955).
8. Eagle H., Oyama V., Levy M., Horton C., Fleisch-

- man R. J. Biol. Chem., 218, N 2, 607—616 (1956); Eagle H., Pitz A. J. Biol. Chem., 227 N 2, 929—941 (1957).
9. Rijven A. H. Proc. Koninkl. nederl. acad. Wetensch. C 58, N 3, 368—376 (1955). Цитировано по РЖБхим. 19168 (1956).
10. Barry J. M. Biochem. J. 63, N 4, 669—676 (1956).
11. Scheldon-Peters J. C. M., Barry J. M. Biochem. J. 63, N 4, 676—679 (1956).
12. Salzman M., Eagle H., Segring W. D. J. Biol. Chem. 230, N 2, 1001—1012 (1958). Цитировано по РЖБхим. 27914 (1958).
13. Симakov П. В. «Вопросы питания», 17, № 3, 34—38 (1958).
14. Монасо Р., Rubino F. Boll. Soc. ital. biol. Sperm.—34, N 4, 157—158 (1958). Цитировано по РЖБхим. 32520 (1958).
15. Генкин А. М., Удинцев Н. А. «Бюлл. эксп. биологии и медицины», 47, № 8, 56—59 (1959); Amchowa-Prazapova E. Casop. lekaru Cesk., 94 N 45, 1911, 1215 (1925).
16. Бракш Г. А. «Вопросы питания», 16, № 2, 20—26 (1957).
Он же. Автореферат диссертации Акад. мед. наук СССР, М., (1957).
17. Кузин А. М., Меренова В. И. ДАН СССР, т. LXXXV, № 1, 181 (1952).
18. Гжицкий С. З. Германюк Я. Л., Головацкий И. Д. «Украинский біохім. журнал», № 29, № 2, 213—220 (1957).
Они же. Труды Моск. ветер. Академии. 21, 157—158 (1957).
- Кретович В. Л., Яковлева В. И. ДАН СССР, 116, № 3, 455—458 (1957); Евстигнеева З. Г., Кретович В. Л. ДАН СССР, т. 93, № 6, 1069—1072 (1953); Engelgardt A. Fortscher. Med. 72, № 6, 131—132 (1954). Цитировано по РЖБхим. 5442 (1955); Капланский С. Я., Березовская Н. Н. «Биохимия», 21, № 1, 119—125 (1956); Кретович В. Л., Евстигнеева З. Г. ДАН СССР, т. 93, № 5, 879—881 (1953); Симакowa А. «Украинский біохім. ж.», 25, № 4, 427—439 (1953); она же «Украинский біохім. ж.», 29, № 2, 221—234 (1957); Беспалов И. Г., Дашковская В. С. «Педиатрия», № 2, 48—50 (1955). По вопросу 5—18 см. также РЖБхим: 17759 (1955), 4816, 6401, 6701, 6987, 8674, 10713, 11535, 12698, 15741, 16568, 16680, 18131, 18142, 18328, 19169, 20251, 20994, 21128, 22007. (1956); 2578, 3714, 5144, 5870, 6085, 6384, 9975, 11173, 13309, 15269, 15539, 15710, 18562, 19970, 24364, 26472 (1957); 3720, 4535, 10354, 12394, 13837, 32277 и др. (1958); 14066, 25145, 28681 (1959); 2006 (1960).
19. Гурович Д. С., Беспалов И. Г. Труды конференции по производству и использованию аминокислот в медицине. МГУ, М. (1956), стр. 25—32.
- Schiller K. Stärke, 5, № 8, 216—220 (1953). Он же. Stärke, 3, № 1, 120 (1951).
20. Веселкин Н. В., Гордон Б. Г., ДАН СССР, 107, № 2, 333—336 (1956).
21. Hofner H., Wieser St. Dtsch. med. Wochenschr. 79, № 42, 1570—1571 (1954).
22. Клейн Е. Э. «Успехи современной биологии», 41, № 2, 161—176 (1956).
23. Chiosa L., Gane P. Studii Si cercetari fiziol. si neurol. 5, 1—2, 117 (1954). Цитировано по РЖБхим. 1487 (1956).
24. Scalabrino R., Curtarelli G. Formaco Ed. Scient. 9, № 11, 591—597 (1954). Цитировано по РЖБхим. 3037 (1956).

25. Gros H. *Klin. Wochenschr.* 34, № 7—8, 199—201. (1956). Цитировано по РЖБхим. 20480 (1956).
26. Della-Pietra G., Rogliani E. *Boll. Soc. ital. biol. sperm.* 33, 1—2, 165—167 (1957). Цитировано по РЖБхим. 10751 (1958).
27. Sanfilippo G. *Athena* 24, № 1—2, 5—10 (1958). Цитировано по РЖБхим. 33202 (1958).
28. Андреев А. Л. «Труды конф. по производству и использованию аминокислот в медицине», МГУ, М., (1956).
29. Андреев А. Л. Лечебное применение аминокислот при нервно-психических заболеваниях, М., (1955). Коллектив авторов. «Труды конференции, посвященной 40-летию научных исследований в области белка и применения аминокислот в медицине. Изд. Моск. обл. отделения ВХО им. Д. И. Менделеева (1958).
30. Толкачевская. «Вопросы медицин. химии», 5, № 1, 16—26 (1959).
31. Pickert H. *Fortschr. Med.* 75, № 8, 193—194 (1957). Цитировано по РЖБхим. 22766 (1957).
32. Френкель С. Р., Коникова Р. В. «Украинский биохим. ж.», 27, № 2. 207—215 (1955).
По вопросу 19—32 см. также РЖБхим. 6430 (1955); 1487, 10592, 11866, 20252, (1956); 4200, 6384, 6726, 7032, 14089, 14665, 15866, 16742, 20468, 20973, 22766, 23867, 24364, 26757 (1957); 3220, 4816, 8792, 16864, 22233, 26651, 26868, 33202 (1958); 1607, 8502, 8618, 20159, 21358, 20247, 20288, 22834, 24284, (1959).
33. Андреев А. Л., Хализова Е. К. «Невропатология и психиатрия», 55, № 5, 359—366 (1955).
34. Нотто Т. J. *Physiol. Soc. Japan*, 19, № 4, 287—291 (1957). Цитировано по РЖБхим. 16857 (1958).
35. Dobrowolski B. *Polski tygodn. Lekar.* 10, № 50, 1626—1627. (1955).
36. Коллектив авторов (Назарова Э. М., Конякина В. Н., Беспалов И. Г., Литвин А. А., Русских И. В., Веннери З. А.). «Труды конференции по производству и использованию аминокислот в медицине», М., МГУ (1956).
37. Гершеневич З. С., Кричевская А. А., Броновицкая З. Г. Сб. «Вопросы биохимии нервной системы». Киев (1957), стр. 311—322.
38. Platania S., Mangini K. *Acta neurol.*, 10, № 1, 76—80 (1955). Цитировано по РЖБхим. 15097 (1956).
По вопросу 33—38 см. также РЖБхим.: 15865, 22779, 25702, (1957); 1982, 28402 (1958); 5781 (1959); 9537, 9713, 14050, 17158 (1960).
39. Генкин А. М., Волков М. С. «Бюлл. эксп. биологии и медицины», 47, № 3, 50—52 (1959).
40. Knelman F. H. *Food in Canada*, 16, № 11, 37—38 (1956).
41. Lilly A. E. V. *Chem. Prod.* 17, № 9, 333—337 (1954).
42. Волков А. М. «Ж. консервной и овощесушильной промышленности», № 4, 25—30 (1957).
43. Могильный Е. А. «Сахарная промышленность», № 2, 48—50 (1957).
44. Могильный Е. А. «Сахарная промышленность», № 8, 25 (1958).
45. Могильный Е. А. «Сахарная промышленность», № 1, 18 (1959).
46. Могильный Е. А., Шапиро Л. Б. Сепарация сахара из мелассы, М., (1959), стр. 205—214.

47. Fagerston J. S. Journ. Agr. and Food Chem. vol. 2, № 9, (1954).
48. Могильный Е. А. «Сахарная промышленность», № 1, 18 (1959).
49. Wagner I., Starosta A. W. Пат. США 2733174, 31.01.56.
50. Цитировано по «Словарю органических соединений», т. 1, стр. 255 (1949): Waterman. Proc. Acad. Sci. Amsterdam, 20, 88, (1918); Reychler. Bull. Soc. Chim. Belg. 32, 247 (1923); Takayama. Chem. Abstr. 26, 5783 (1932).
51. Byerrum R. U., Sato C. S., Ball C. D. Plant Physiol. 31, № 5, 374 (1956).
52. Wolff R., Brignon J. Comp. rend. Soc. biol. 150, N 5, 1001—1004 (1956). Цитировано по РЖБхим. 12756 (1957).
53. Sommer E. Z. Zuckerind. 7, N 7, 330—331 (1957).
54. Wolff R., Brignon J. J., Rauber G. Comp. rend. Soc. biol. 151, N 11, 1947—1950 (1958). Цитировано по РЖБхим. 1647 (1959).
55. Jones D. L., Hubble R. H., Burne H. J. Antibiot. a. Chemoteraphy, 6, N 6, 391—394 (1956). Цитировано по РЖБхим. 8441 (1957).
56. Аймухамедова Г. Б., Даишев М. И., Захаров К. П. «Известия АН Киргиз. ССР, серия естественных и технич. наук», т. III, вып. 2 (1961).
57. Бабаян М. А. «Природа», № 5, 89—90 (1959).
58. Отчет делегации СССР о поездке в Японию на Симпозиум по химии ферментов от 11.X по 7.XI 1957 г. (ГНТК Совета Министров Союза ССР).
59. Nagel H. Zucker 4, 100 (1951).
60. Бенин Г. С. «Сахарная промышленность», № 2, 20—23 (1952).
61. Соловьев Л. «Успехи биологической химии», 2, 168, 219 (1954).
62. Anson, Edsall. Advances in protein Chemistry, 3, 295 (1947).
63. Geddes. Chemistry a. Technology of Food and Food products 11, 496 (1944).
64. Brasconnot. Ann. chim. phys. 28, 173 (1865).
65. Ворр.
66. Каннер Л. А., Офицера О. П., Соловьев О. В. Ученые записки ЛГУ (биология), 24, 157 (1952).
67. Каширских В. «Ж. органич. химии», X, 16, 1495 (1940).
68. Кретович В. Л. Белки в промышленности и в сельском хозяйстве, сб., 191—205, (1952).
69. Кирьянова Е. «Биохимия», 6, 280 (1941).
70. Woo. Англ. патент № 258655 от 24.IX 1926 г.
71. Cheng H., Adolph G. J. Chinese Chem. Soc., 2, 221 (1934).
72. Fong. Франц. патент № 669815 от 18.II 1929 г.
73. Gurin, Clarke. J. Biol. chem. 107, 395 (1934).
74. Blumenthal, Clarke. J. Biol. Chem. 110, 343 (1935).
75. Miller, Vigneoud. J. Biol. Chem., 118, 101 (1937).
76. Blish. Amer. patent № 2487784 от 15/XI 1949. Chem. Abstrs. 44, 1655 (1950).
77. Woodward, Reinhart, Dohan. J. Biol. Chem. 138, 677 (1941).
78. Bergmann K., Stein. H. J. Biol. Chem. 128, 217 (1939).
79. Chibnall, Ress, Williams, Boyland. Biochem. J. 34, 285 (1940).
80. Chibnall, Ress, Williams. Biochem. J. 37, 354—359 (1943).

81.
продукт
82.
1351—13
83.
290 (196
84.
Р. А.
стр. 442.
85.
86.
87.
379 (195
88.
N 2, 13
89.
129 (195
90.
445—458
91.
ке в Япо
92.
о-ва им.
93.
94.
95.
(1960).
96.
21 (1959)
97.
Цитир. п
(1954).
98.
7—9 (195
99.
ческих сх
миссии Г
100.
ва», под
стр. 440—
101.
102.
7, 12 54 г
103.
31, 10 56
104.
(1957).
105.
Sugar Bee
106.
1957. (I. S
Тот ж
и в нескол
107.
108.
РЖХимия
9* 1331/1

81. Блок, Боллинг. Аминокислотный состав белков и пищевых продуктов. ИЛ (1949), стр. 351.

82. Dubourg J., Devilliers P. Bull. Soc. Chim. France, N 10, 1351—1355 (1956).

83. Bottger S., Steinmetzer W. Z. Zuckerind. 10, N 6, 281 — 290 (1960).

84. Технология свеклосахарного производства. Сб. статей под ред. Р. А. Мак-Джинниса (русский перевод). М., Пищепромиздат, (1958), стр. 442.

85. Us Patent 2.525.902. v. 5. 6. 1947.

86. Корей Р. Б. «Химия белков», Издательство (1949), стр. 360.

87. Asai T., Aida K., Oishi K. J. Ferment Assoc. 15, N 9, 371—379 (1957). РЖХим 68939 (1958).

88. Asai T., Aida K., Oishi K. Bull. Agric. Chem. Soc. Japan 21, N 2, 134 (1957).

89. Кретович В. Л. «Известия АН СССР, серия биол.», № 2, 129 (1958).

90. Кретович В. Л., Яковлева В. И. ДАН СССР, 116, № 3, 445—458 (1958).

91. Материалы ГНТК СовМина СССР. Отчет делегации СССР о поездке в Японию на Симпозиум по химии ферментов с 11.X по 7.XI (1957).

92. Малченко А. Л., Яковенко А. З. «Ж. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева», т. V, 64, 406—409 (1960).

93. Oleagineux, 14, N 4, 265 (1959).

94. Emmerson D. W. Chem. in Canada, 7, N 10, 56—60 (1955).

95. Жушман А. И. «Сахарная промышленность», № 6, 60—62 (1960).

96. Могильный Е. А. «Сахарная промышленность», № 11, 18—21 (1959).

97. Havighorst C. R. Food Engng. 27, N 10, 118—121 (1955).

Цитир. по РЖХим. 6446 (1957). Int. Sugar Journ. № 665 (1953), СП, № 3 (1954).

98. Скирстымонский А. И. «Спиртовая промышленность», № 8, 7—9 (1957).

99. Могильный Е. А., Жушман А. И. Описание технологических схем производства глутамината натрия и ацидола (материалы Комиссии ГНТК СовМина СССР (1959)).

100. Веккель У. О. Сб. «Технология свеклосахарного производства», под ред. Мак-Джинниса, русский перевод 1958 г. Пищепромиздат, стр. 440—450.

101. Shafor R. W., Heegaard E. V. S. J. A. N 447 (1958).

102. Shafor R. W., Hagaard E. V. Франц. патент 1080159, 7, 12 54 г., описан Chemie et Industrie 74, № 6, 1218 (1955).

103. Vierling K., Steinbrunn G. Патент ФРГ 951445. 31. 10 56 г.

104. Бенин Г. С. «Сахарная промышленность», № 2, 50—53 (1957).

105. Hoglan F. A. Патент США 2730545 10.01 56 г. Amer. Soc. Sugar Beet Technologists, v. 11, 50 (1956).

106. Purvis J. L. Патент США 770 855 от 23 мая 1955 г., 27. III 1957. (I. S. J. 709—1958). Int. Sugar Journal N 11 (1957).

Тот же патент [2788368 9.IV 1957 г.] описан Int. Sugar Journ. N 1 (1958) и в несколько измененном варианте описан РЖХим. 47466 П (1959).

107. «Сахарная промышленность», № 11, стр. 70 (1958).

108. Миура, Хикодзиро. Японский патент 4766, 3.08 54 г. РЖХимия 51737 П (1958).

109. Purvis J. L. a. Fike N. L. Патент США. I. S. J. N 3,— (1958). The Int. Sugar Journ., март (1958).
110. Hoglan F. A. Канад. патент 495555, 25. 08 53 г. РЖХим. 22733 П (1955).
111. Hoglan F. A. Патент США 2730545 от 10. I 1956 г.
112. Hoglan F. A., Bliss M. I. Патент США 2789135 от 16. IV 1957 г. The Int. Sugar Journ. 11 (1958).
113. Int. Min. a. Chem. Corp. of Chicago, 111, USA, Патенты № 782, 487 от 4. IX 1957 г. и ISJ № 3 (1958). Англия. Int. Sugar Journ. 111 (1958).
114. Hoglan F. A. Патент USA 2713592 от 19. VII 1955 г.
115. The Int. Miner Co. Chem. Corp. Патент USA 766, 685, 23. I 1957 г. Цитировано по «Сах. промышленности», № 4, (1958).
116. Shafor R. W., Heegard E. V. Патент 2, 829, 161, I. V. 1958. The Int. Sugar Journ. VIII (1958).
117. Hoglan F. A. Патент S. I. A. № 798 (1958).
118. Hoglan F. A., Bliss M. I. Патент I. S. I. № 2, (1958).
119. Shelton J. L. Патент S. I. A. № 799 (1958).
120. Франц. патент S. I. A. № 445 (1958).
121. Jones W. E. Патент S. I. A. № 444 (1958).
122. Julsingha J. Патент I. S. J. № 709 (1958).
123. Lenzes A. M. Патент S. J. A. № 448 (1958).
124. Хелемский М. З. «Сахарная промышленность», № 2, 61—64 (1959).
125. Steinmetzer W. Патент ГДР 13418, 29. 06 57 г.
126. «Сахарная промышленность», № 4, 72 (1959). Патент англ., выдан USA, № 802560 от 28. 01 57 г. 8. 10 58 г.
127. Bogioaga V. и другие. РЖХим., 13390 (1959).
128. Малченко А. Л. «Труды Укр. НИИСП», вып. 5, стр. 77 (1959).
129. Скирстымонский А. И. «Спиртовая промышленность», № 8, 7 (1959).
130. Schneider F. Патент ФРГ 10112608, 2. 01 58 г.. РЖХим. 13415. (1959).
131. Ogawa T. a. Komori J. Патент S. J. A. № 446. (1958).
- 131¹. Radke F. H., Fearing R. B., Fox S. W. J. Am. Chem. Soc. 76, N 10, 2801—2803 (1954).
- 131². Они же. Yowa State Coll. J. Sci. 28, N 3, 389—390 (1954).
132. Аймухамедова Г. Б., Коваленок З. П. «Изв. Киргиз. ФАНа СССР», вып. 1, стр. 85—105 (1954).
133. Они же. «Тр. Ин-та химии АН Киргиз. ССР», вып. VII (1956).
134. Они же. «Тр. Ин-та химии АН Киргиз. ССР», вып. VIII (1957).
135. Аймухамедова Г. Б., Даишев М. И., Захаров К. П. ГНТК СовМина Киргиз. ССР. Ин-т научно-техн. информации. Информационный листок № 18, 2—16 (1960).
136. Они же. «Изв. АН Киргиз. ССР, серия естеств. и техн. наук» (органическая химия) т. IV, вып. 6 (1962).
137. Они же и Рукавишникова Е. П. Там же.
138. Салдадзе К. М. «Химическая промышленность», № 5, (1949).
139. Романкевич М. А., Гирко И. П. «Украинский хим. журнал», т. XV, вып. 3 (1949).
140. Головин П. В., Романкевич М. А., Гирко И. П. «Украинский хим. журнал», т. XV, вып. 3 (1949).

141. Роминский И. Р., Сушкова А. С. «Украинский хим. журнал», т. XV, в. 4» (1949).

142. Головин П. В. «Тр. Киевского технологического ин-та пищевой промышленности», вып. 10, 50 (1950).

143. Гирко И. П., Головин П. В. «Труды Киевского ТИПП», вып. 14, 41—44 (1954).

144. Беляев В. Ф., Головин П. В. Ученые записки БГУ., вып. 20, серия химич. 220—232 (1954).

145. Иванов С. З. «Сахарная промышленность», № 7, 9—11 (1954).

146. Freeman M. Internat. Sugar J. 56, N 666, 161—162 (1954).

147. Адашкин Е. М., Лукьянова Н. Л. — «Гидролизная и лесохимическая промышленность», № 8, 125—130 (1956).

148. Любин Б. О. «Тр. Ин-та лесохоз. проблем АН Латв. ССР», 8, 81—90 (1955).

149. Smit P. Патент ФРГ 923720, 21.2.55.

150. Moebes E. Z. Zuckerind. 7, N 8, 382—386 (1957).

151. Asher D. R. Industr. a. Enging. Chem. 48, N 9 part I, 1465—1466 (1956).

152. Головин П. В., Герасименко А. А. «Сахарная промышленность», № 4, 35—40 (1959).

153. Бенин Г. С. «Сахарная промышленность», № 5, 25—28 (1959).

154. Hess H. B. Int. Sugar Journ. N 7, 10—11. (1958). Цитировано по ж. «Сахарная промышленность», № 1, 74 (1959).

По вопросу 138—154 см. также РЖХимия 30589, 36293П, 36393, 39133П, 41935, (1955); 11476, (1956); 6461П, 13802П, 13804П, 13806П, 328853П, 73119, 73138П, (1957); 12734, 30430, 30432П, 30434П, 37735, 39106, 48364, 49764, 51725, (1958); РЖБхимия 4096, (1958), 11083П, 29490П, 82658П, (1960) и другие.

Экспресс-информация.

(«Пищевая промышленность») № 2, реферат 7—8 (1959).

№ 20 » 107 »

№ 45 » 258 »

№ 7 » 120 »

№ 10 » 171 (1960)

№ 30 » 554 »

155. Zagrodzki St. Roczn. Chem. 27, N 1, 142—160 (1953).

156. Burianek J. M., Selix, Cihal K. Prümysl. Potravin 4, 5, 220—222 (1953).

157. Vayna Sándor. Vegyipari kut. int. közl. 4, 105—109 (1954).

158. Bagniewski T. Prrem. fermentacyjny 4, N 5, 180—181 (1960).

159. Daniels R. M., Maudru J. E., Rogabaugh G. O. США 27448, 8.05.56 г.

160. Кац В. М., Иванова Л. К. «Сахарная промышленность», № 18—23 (1960).

161. Хори, Огава, Аоки, Кондо, Ота. J. Agric. Chem. Soc. Japan, 30, N 9, 519—523 (1956). Цитировано по РЖБХим. 11517 (1957).

162. Mahler e. Mondler A. M. Франц. патент 1063701. 5.05.54 г. Chemie et Industrie 72, N 4, 713 (1954).

163. Французский патент 105627, 3.03.54 г. — Sucrerie Belge 74, N 7, 8, 194 (1954).

164. Day H. M., Wrotnowski A. C. Канад. патент 517761. 25.10 (1955).

165. Blish M. J. РЖХим., 13806 П (1957).

166. Скирстымонский А. И. «Спиртовая промышленность», № 8, 7 (1959).
167. Карташев А. К., Иванова Л. К., Максимова Н. А. «Тр. ЦИНСа», вып. 7, 87—102 (1960).
168. Пашков А. Б., Титов В. С. «Химич. промышленность», № 5, 10—16 (1958).
169. Адашкин Е. М., Лукьянова Н. Л., Гужина С. Л. «Гидролизная и лесохим. промышленность», № 8, 15—17 (1958).
170. Они же. Там же № 8, 18—19 (1956).
171. Аймухамедова Г. Б., Даишев М. И., Захаров К. П., Рукавишникова Е. П. и др. Доклад «Комплексная химическая переработка мелассы свеклосахарного производства». Фонды ИОХ АН Киргиз. ССР (1959—1960).
172. Салдадзе К. М. «Советские иониты», информац. бюлл. МХП (1956).
Салдадзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярн. соедин., стр. 107—136, 191 (1960). М., Госхимиздат.
173. Шуберт Д. Ж. Сборник «Ионный обмен», М., ИЛ (1951), стр. 183.
174. Колесников А. Л. Технический анализ сырья, полупродуктов и готовой продукции, синтетических и лекарственных препаратов, М., Медгиз, (1959), стр. 224—226.
175. Walker R. G. a Erlandsen R. Anal. Chem. N 9, 23 (1951).
176. Bandelin F. I., Pankratz R. E. J. Am. Pharmac. assoc. Scient. ed. 42, N 7, 442—443 (1953).
177. Foght R. L., Schmidt F. H., Dowling B. B. J. Agric. a. Food Chem. 4, N 6, 546—548 (1956).
178. Simenaur A. Bull. Soc. Chim. France N 3, 294—297 (1958).
179. Кретович В. Л., Бундель А. А. ДАН СССР 61, № 5, 150—153 (1958).
180. Они же. Там же, 73, № 4, 137—140 (1950).
181. Коллектив авторов. Исследования в области ионообменной хроматографии. «Тр. совещания», стр. 101—147 (1957).
182. Коллектив авторов. Сборник «Исследования в обл. ионообменной, распределительной и осадочной хроматографии», 39, 55, 70 и др., М. (1959).
183. Коллектив авторов. Сборник «Ионный обмен и его применение». М. (1959), стр. 11, 84, 223 и др.
184. Коллектив авторов. Хроматография, ее теория и применение. «Труды Всесоюзного совещания по хроматографии», М. (1960), стр. 27, 77, 83, 91 и т. д.
185. Самсонов Г. В. Хроматография, применение в биохимии. Медгиз, (1955), стр. 12—17, 41—47, 70—95 и др.
186. Bergmann, Zervas. Z. Physiol. Chem. 221, 51, (1933).
187. Блок Р. «Ионный обмен» (сборник статей) М., ИЛ (1951), стр. 302—321; Кантор С. М., Шпитц А. В., «Ионнообменная технология» (сб.) Металлургиздат, (1959) 531—564.
188. Ciferri A., Geckele J. B., Moriani E., Torraca G. Internat. Sugar J. 57, N 676, 99—102 (1955).
189. Они же. Там же, 58, № 690, 156—158 (1956).
190. Они же. Там же, 58, № 696, 334—336 (1956).
191. Goodban A. E., Stark J. B., Owens H. S. J. Agric. a. Food Chem., 1, N 3, 261—264 (1953).
192. Pavlas P., Melounova—Höuslerova O. Listy cukrovarn. 72, N 11, 217—248 и 249—253 (1956).
193. Они же. Там же, 73, № 3, 50—54 (1957).

194. Ермакова Е. А. «Биохимия», т. 22, вып. 5, 916—922 (1957).
195. Böttger St., Steinmetzer W. Z. Zuckerind. 8, N 12, 583—588 (1958).
196. Connsden R., Gordon A. H., Martin A. P. Biochem. J. 42, 443 (1948).
197. Wieland T., Fischer K. Naturwissenschaften 35, 29 (1948).
198. Cremer H. I., Tiselius A. Biochem. Z. 320, 273 (1950).
199. Durum E. L. J. Am. Chem. Soc., 72, 2943 (1950).
200. Он же. J. Am. Chem. Soc. 75, 4875 (1951).
201. Haugaard G., Kroner T. D. J. Am. Chem. Soc. 70, 2135 (1948).
202. Schneider G., Reinfeld E., Grove H., Müller H., Zenker B. Zucker-Beihefte 1, 79—89 (1952).
203. Schneider G., Reinfeld R., Müller H. Zucker Beihefte 3, 78 (1957).
204. Pavlas P., Melounova-Häuslerova O. Listy cukrovarn., 71, N 4, 93—95 (1955).
205. Schneider G., Sparmann G. Naturwissenschaften 42, N 13, 391 (1955).
206. Müller H. Dtsch. Nationalbibliogr. B. N 19, 1589 (1954).
207. Роже М., Мюнье Л. «Успехи химии», № 26, 569—607 (1957).
208. Schneider F. Zucker-Beihefte, N 17, 375—383 (1957).
209. Хабас И. М., Элькин С. П. «Бюллетень эксперим. и биол. мед. науки», № 7, 7982 (1953).
- По вопросу 179—209 см. также Papirova Chromatografie, I. M. Hais K. Macek, A. Kolektiv, стр. 126—137, 143—145 и др. Praha (1959); РЖХим, 25387, 38237, 44705 (1954); 13020, 20897, 26531, 37621, 49274 (1955); РЖБХим: 4362, 8953, 17091, 17095—17096 (1955); РЖХим, 7191, 29407, 60105, 65384, 72062 (1956); РЖБХим: 3103, 4134, 5158, 6297, 7168П, 10283, 14259, 15196, 17895, 22183 (1956); РЖХим.: 38051, 44927, 51647, 54765, 60904 (1957); 15947, 48412, 51757, 53516, 64277, 67355, 73755, 75399 (1958); РЖБХим: 20265, 20266, 20337, (1958); 11614, 24284, 26357, 29007 (1959) и др.; РЖХим.: 1018, 2681, 2682, 2691 (1959); 2653, 11083, 2449П, 58818, 59099 (1960).
210. Блок Р., Лестранж Р., Цвейг Г. Хроматография на бумаге, стр. 88—89 (1954).
211. Силин П. М. Химический контроль свеклосахарного производства. М. Пищепромиздат (1948) стр. 130—132.
212. Аймухамедова Г. Б., Даишев М. И., Захаров К. П., Рукавишникова Е. П., Токтомушев К., Гельфинштейн А. Б., Вдовиченко В. П., Педан Б. А., Ярошевич Г. З., Рыбникова Н. Г. Доклад о работе, полупроизводственной установки по получению глутаминовой кислоты, ацидола, 1—25 (1961). ГНТК СовМина Киргиз. ССР.
213. Справочник «Химические реактивы и препараты», Госхимиздат (1953), стр. 120.
214. Аймухамедова Г. Б., Даишев М. И., Захаров К. П. Регистрация № 665206/31 от 30.IV 1960 г. Комитет по делам изобретений и открытий Совета Министров СССР.
215. Аймухамедова Г. Б., Даишев М. И., Захаров К. П., Рукавишникова Е. П. Удостоверение о регистрации № 25399, 21 июля 1961 г. Комитет по делам изобретений и открытий при Совете Министров СССР.
216. Ольшанова К. М. «Изв. вузов, Пищевая технология» 6, 65—71 (1960).

217. Воронков М. В. «Сахарная промышленность», 6, 75 (1958).
218. Бенин Г. С., Шнейдер Е. Е. «Сахарная промышленность», № 21, 6 (1947), № 24, 10 (1950); № 25, 11 (1951).
219. Миндлер А. С. «Ионный обмен» (сб. статей, перевод под ред. К. В. Чмутова). М., ИЛ (1951), стр. 342—343.
220. Сборник статей «Технология свеклосахарного производства». Перевод с английского под ред. Г. С. Бенина. М., Пищепромиздат (1958), стр. 269.
221. Силин П. М. «Сахарная промышленность», № 10, (1960), стр. 78.
222. Клеймовский Д. Н., Стабников В. И. «Технология спирта», Пищепромиздат, (1960), стр. 15.
223. Вечер А. С. «Изв. Высших учебных заведений», «Пищевая технология» № 1, стр. 45—55 (1959).
224. Хохленко А. Ф. «Известия вузов СССР, Пищевая технология» № 2, 156 (1958).
225. Krishnamachar V. S., Ramachandran B. V. J. Scient. and. Industr. Res., 13, N 3, B, 222—224 (1954).
226. Справочник химика, т. II, стр. 46—508 (1951).
227. Аймухамедова Г. Б. «Сб докладов на научно-техническом совещании работников сахарной промышленности Киргизии и Казахстана от 16—17.V 1961 г.», Ин-т науч.-тех. информации ГНТК Киргиз. ССР, V. 1961, Фрунзе.
228. Аймухамедова Г. Б. Доклад на совещании «Перспективы развития химической промышленности и химизации с/х Киргизии», 27—29.VI 1962 г., Фрунзе.

Резюме

Бул эмгекте глутамин кислотасынын жана андан келип чыккан заттардын касиеттери, колдонулушу ошондой эле бетаиндин жана бетаин хлоргидратынын (ацидол) медицинада тамак өнөр жайларында жана башка өнөр жай тармактарында кенири колдонулушу көрсөтүлгөн.

Биздин өлкөдө глутамин жана андан келип чыккан заттарды, ошондой эле ацидолди алуу үчүн ар түрдүү сырьёлор бар. Бул сырьелордун ичинен биздин көз караш боюнча эн ыңгайлуусу кызылча мелассасы, барда эле щелок болуп эсептелет. Бул эмгекте глутамин кислотасын, натрий глутаминин мелассынан жана кызылча бардасынан ион алмашуу жолу менен алуу методу тарабынан изилденилип чыгып, алардын технологиялык схемасы көрсөтүлгөн; глутамин кислотасын жана натрий глутаматын алуу методдоруна жана схемасына критикалык обзор берилген.

Ошону менен бирге Кара-Балта кант комбинатынын алдында курулган установкадын схемасы жана ал иштеген учурда алынган заттардын жыйынтыктары берилген. Мындан башка дагы алынган заттардын баяндамасы жана технологиялык процесстерди контролдоо методдору көрсөтүлгөн.

6, 75 (1958)
«Мышленность»

евод под ред.

водства. Пе-
миздат (1958).

№ 10, (1960).

«Технология

Пищевая техно-

вая технология»

B. V. J. Scient.

учно-техническом

и Казахстана от

из. ССР, V. 1961.

«Перспективы

с/х Киргизии»

лип чыккан заттар

на бетаин хлорид

а жана башка өнөр

заттарды, ошондой

сырьелордун ичинен

елассасы, барда эле

ын, натрий глутами-

машуу жолу менен

технологиялык схе-

глутаматын алуу ме-

н алдында курулган

н заттардын жыйын-

ттардын баяндамасы

дору көрсөтүлгөн.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение	3
1. Глутаминовая кислота, ее производные и их химические свойства	5
2. Значение и применение глутаминовой кислоты и моноватрийглютамината	8
3. Бетаин, его хлоргидрат и их значение	12
4. Сырьевая база для получения глутаминовой кислоты, бетаина и их производных	14
5. Технологические схемы получения глутаминовой кислоты, глутамината натрия и других ее производных	17
Способы получения глутаминовой кислоты и ее производных	20
Химические методы	22
Получение глутаминовой кислоты и глутамината натрия из отходов переработки мелассы (щелока и барды)	33
6. Получение бетаина и его хлоргидрата из сепарационного щелока и паточно-спиртовой барды	44
7. Предложения по улучшению химических схем получения глутаминовой кислоты, бетаина и их производных	48
8. Применение ионообмена с целью получения бетаина и глутаминовой кислоты из барды, щелока и при комплексной химической переработке мелассы	56
9. Методы исследования, контроля технологических процессов и характеристика продуктов	77
Определение глутаминовой кислоты	93
10. Опытная установка по получению глутаминовой кислоты, ее натриевой соли и ацидола при Кара-Балтинском спиртовом заводе	103
Предварительная подготовка сырья и других растворов для пропускания через ионообменную установку	103
Ионитная установка	104
Вакуум-выпарка	105
Продуктовое отделение	105
Технологический поток и контроль процессов	105
Получение солянокислого бетаина (ацидола)	107
Получение глутаминовой кислоты	108
Результаты опытной переработки	110
Анализ расходных показателей	112
11. Преимущества ионообменной химической переработки мелассы	

при создании промышленного производства глутаминовой кислоты и ее производных	116
12. Технологическая схема получения моносодийглютамата и солянокислого бетаина из мелассы, барды, сепарационного щелока ионообменным методом	122
Получение ацидола	123
Получение глутаминовой кислоты и моносодийглютамата	124
13. Направления переработки мелассы	126
Л и т е р а т у р а	127

Стр.	3
ства	5
глу-	8
	12
и их	14
лута-	17
	20
	22
отхо-	33
елока	44
тами-	48
мино-	
ой пе-	56
и ха-	77
	93
е нат-	103
воде	103
я про-	104
	105
	105
	105
	107
	108
	110
	112
мелассы	

Гюльсым (Мария) Бурановна Аймухамедова,
Климентий Петрович Захаров

ЗНАЧЕНИЕ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ
БЕТАИНА И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Редактор издательства Н. В. Соронбаева
Обложка художника В. Ф. Роека
Технический редактор М. Г. Анохина
Корректор В. И. Распономарева

Подписано в печать 24/VIII 1962 г. Формат бумаги 60×90¹/₁₆. О
8,75 п. л. + 3 вкл. 0,63 п. л., уч.-изд. 10 л.

Д—03713.

Заказ 1331/1

Цена 70 коп.

Тираж

г. Фрунзе, типография АН Киргизской ССР

ЗАМЕЧЕНИЯ		
Стр.	Строка	Напеч.
1	2	3
8	18 сверху	в биосинтез тых веществ
5	3 сверху	и выделять из трированных соляной кисло миновую ки
8	14 сверху 5 снизу	производства и времени;— р зации — преим венного образ
12	1-я снизу, 1-я сверху	— обратимый, весный процесс и полностью,
18	18 сверху 14 снизу	предварительного
19	19 сверху 12 снизу	окиси барита в сборнике 2 сульфоуголь, дава
4	4 сверху	на 1 кг производ- ственной
12	12 снизу	кроме сахара или его основе продук
		подкисляется в кон центрированной НС

ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
1	2	3	4
8	18 сверху	в биосинтезе азотистых веществ, клеток	в биосинтезе азотистых веществ клеток
25	3 сверху	и выделять из концентрированных растворов соляной кислоты глутаминовую кислоту	и выделять глутаминовую кислоту, а не гидрохлорид из концентрированных растворов соляной кислоты
33	14 сверху	производства	производится
41	5 снизу	и времени;— рацемизации — преимущественного образования	и времени — рацемизации и преимущественного образования
41—42	1-я снизу, 1-я сверху	— обратимый, Равновесный процесс идет не полностью,	— обратимый, равновесный процесс, который идет не полностью,
49	18 сверху	предварительного	предварительно
52	14 снизу	оксида барита	оксида бария
61	19 сверху	в сборнике 2	в сборник 2
61	12 снизу	сульфоуголь, даваемый	сульфоуголь, подаваемый
67	4 сверху	на 1 кг производственной	на 1 кг произведенной
116	4-5 снизу	кроме сахара или на его основе продуктов	кроме сахара или продуктов на его основе, прежде всего
123	12 снизу	подкисляется в концентрированной HCl	подкисляется концентрированной HCl

Заказ 1331/1

мухамедова
аров

МИНОВОЙ К
НЫХ

баева
а
ина

а
ги 60×901/16. 0
10 л. Тираж

ой ССР

Киргизской ССР

Цена 70 коп.

сорт	60	
1	9	
сн	64	
1	14	
сн	<u>149</u>	114
сн		<u>10,5</u>
сн		